

**Photonenkorrelationsspektroskopie
als optisches Standardverfahren
zur Messung der Temperaturleitfähigkeit
reiner Flüssigkeiten in einem
weiten Temperatur- und Druckbereich**

DOKTORARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktor-Ingenieurs
der Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von

MICHAEL HENDRIX

Marl

Bochum ~~1984~~

1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Photonenkorrelationsspektroskopie
als optisches Standardverfahren
zur Messung der Temperaturleitfähigkeit
reiner Flüssigkeiten in einem
weiten Temperatur- und Druckbereich**

DOKTORARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktor-Ingenieurs
der Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von

MICHAEL HENDRIX

Marl

Bochum 1984

Dissertation eingereicht am:

12.12.1984

Tag der mündlichen Prüfung:

22.01.1985

Referent:

Prof. Dr.-Ing. M. Fiebig

Korreferenten:

Prof. Dr. phil. F. Kohler

Prof. Dr. rer. nat. G. Simonsohn

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Thermo- und Fluidodynamik der Ruhr-Universität Bochum.

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. M. Fiebig, der diese Arbeit angeregt und durch wertvolle Hinweise in zahlreichen Diskussionen zu ihrem Gelingen beigetragen hat.

Herrn Professor Dr. phil. F. Kohler und Herrn Professor Dr. rer. nat. G. Simonsohn danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. G. Wu für seinen überaus hilfreichen Einsatz während der Versuchsdurchführung.

Ferner danke ich Herrn Dr.-Ing. A. Leipertz für seine wissenschaftliche Unterstützung und stetige Hilfsbereitschaft.

Bochum, im November 1984

Inhaltsverzeichnis

Seite

Formelzeichen

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Stand der Forschung	4
2.1. Berechnungsmethoden für die Wärme- bzw. Tempe- raturleitfähigkeit von Flüssigkeiten	4
2.2. Herkömmliche experimentelle Verfahren	8
2.3. Photonenkorrelationsspektroskopie	16
3. Theoretische Grundlagen der Photonenkorrelationsspektroskopie .	21
3.1. Korrelationsfunktion einer zeitlich sich ändernden Größe	21
3.2. Lichtstreuung in Flüssigkeiten	23
3.2.1. Allgemeine Streutheorie und Korrelations- funktion des Streulicht-Feldes	23
3.2.2. Korrelationsfunktion der Streulicht-Intensität	30
3.2.3. Korrelationsfunktion der Photoelektronen-Pulse	33
4. Versuchsaufbau	35
4.1. Gesamtbeschreibung des Aufbaus	35
4.2. Optischer Aufbau und dessen Justierung	39
4.2.1. Laser- und Einstrahloptik	39
4.2.2. Registrieroptik	40
4.2.3. Justierung des optischen Aufbaus	41
4.3. Opto-elektronische Signalumsetzung und -weiterverarbeitung	45
4.4. Aufbau und Funktionsweise der Druckapparatur	48
4.4.1. Gesamtbeschreibung	48
4.4.2. Aufbau der Meßzelle	49
4.5. Temperatur- und Druckmessung	52
5. Auswahl der untersuchten Flüssigkeiten	54

6. Versuchsdurchführung und -auswertung	56
6.1. Vorbereitende Maßnahmen und Durchführung der Messungen ...	56
6.2. Versuchsauswertung	58
7. Systematische Meßfehler	62
7.1. Fehler bei der Bestimmung des Streuvektor-Betrages	62
7.2. Fehler bei der Bestimmung der Korrelationszeit	65
7.2.1. Das Kurzzeitverhalten der Korrelationsfunktion beeinflussende Störgrößen	65
7.2.1.1. Selbstkorrelationen des Detektorsystems ..	65
7.2.1.2. Homodyn-Anteil der Korrelationsfunktion und inkohärenter Untergrund	69
7.2.1.3. Brillouin-Streuung und andere Streumechanismen	78
7.2.2. Das Langzeitverhalten der Korrelationsfunktion beeinflussende Störgrößen	82
7.2.2.1. Verunreinigungen in der Probe	82
7.2.2.2. Intensitätsfluktuationen des Laserlichtes	83
7.2.2.3. Richtungsschwankungen des Laserstrahls und mechanische Vibrationen der Versuchsapparatur	83
7.2.3. Weitere Fehlermöglichkeiten	88
8. Statistischer Meßfehler und Versuchsdauer	90
9. Meßergebnisse für Toluol und Methanol	92
9.1. Temperatur- und Druckabhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit	92
9.2. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	101
10. Zusammenfassung	105
11. Literaturverzeichnis	109
12. Anhang: Programm zur Anpassung der gemessenen Korre- lationsfunktion	127

Formelzeichen

Lateinische Buchstaben

a	Temperaturleitfähigkeit
a	Variable (Kap.7.2.1.2.)
a_0 - a_4 , $\hat{a}_2$ - $\hat{a}_4$	Parameter (Kap.9.1.)
A	Amplitude der Korrelationsfunktion
A	Variable (Kap.3.1.)
b	Konstante (Kap.7.2.1.2.)
B	Variable (Kap.3.1.)
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
c_p	isobare spezifische Wärmekapazität
c_v	isochore spezifische Wärmekapazität
C	Korrelationsfunktion
C	Untergrund der Korrelationsfunktion
d	Abstand der Lochblenden
$\vec{E}$	elektrischer Feldvektor
E, E', E''	elektrisches Feld (Betrag des elektr. Feldvektors)
I	Intensität des elektr. Feldes
$\hat{I}$	auf eine "sample-time" bezogene Intensität
k	"cliplevel" des Korrelators
k_B	Boltzmann-Konstante
k_1, k_2	Konstanten (Kap.3.2.2.)
$\vec{k}$	Wellenvektor
$K, K', \hat{K}'$	Kontrast der Korrelationsfunktion
L	Symbol für Licht
n	Brechungsindex
n	Anzahl der Photoelektronen-Pulse
N	Anzahl
p	Druck
P	Wahrscheinlichkeit
$\vec{P}$	elektrisches Dipolmoment
$\vec{q}$	Streuvektor
$\vec{q}$	Fouriertransformierte Größe zum Ortsvektor $\vec{r}$

Q	Quantenausbeute des Photomultipliers
r	Landau-Placzek-Verhältnis
$\vec{r}$	Ortsvektor
$\tilde{r}$	Verhältnis der mittleren Intensität des Rayleigh-Streulichtes zur gesamten Intensität
$\vec{R}$	Ortsvektor
S	simulierte Korrelationsfunktion (Kap.7.2.1.2.)
t	Zeit
t_M	Meßzeit
T	Integrationszeit
T	Temperatur

Griechische Buchstaben

α	Polarisierbarkeit
α_c	Faktor der räumlichen Kohärenz
α_p	Druck-Korrekturfaktor
α_T	Temperatur-Korrekturfaktor
γ	c_p / c_v
Γ	Korrelationsfunktion
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
θ_e	Einstrahlwinkel
θ_s	Streuwinkel
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ	Wellenlänge
μ	Permeabilität
μ_0	Induktionskonstante
ν	Frequenz
$\bar{\nu}$	mittlere Zählrate der PMT-Pulse
ρ	Massendichte
ρ	Teilchendichte
σ	Standardabweichung
τ	Zeit
τ'	Zeitverzögerung

$\tau_c, \tau'_c, \hat{\tau}_c$	Korrelationszeit der Rayleigh-Korrelationsfunktion
τ_B, τ'_B	Korrelationszeit der Brillouin-Korrelationsfunktion
$\tilde{\tau}_c$	charakteristische Zeit der Langzeitfluktuationen
$\Delta\tau$	Zählzeit ("sample-time")
ϕ, ϕ_1, ϕ_2	Durchmesser der Lochblenden
χ_T	isotherme Kompressibilität
ω	Kreisfrequenz
ω_B	Brillouin-Linienverschiebung
$\delta\omega$	Halbwertsbreite einer Linie im Spektrum

Sonderzeichen

*	konjugiert komplexe Größe
$\langle \dots \rangle$	zeitlicher Mittelwert
Σ	Summenzeichen
∇	Nablaoperator
Δ	Differenz
δ	Abweichung vom Mittelwert
$\delta(x)$	Deltafunktion

Indices

o	eingestrahelte Größe
s	gestreute Größe
c	kritische Größe
i, inc	inkohärente Größe
B	Brillouingröße
m	sich in der Mitte befindende Größe
s	Sollwert
i, j, k	laufende Indices

Abkürzungen

B1, B2	Lochblenden
DA	Hochpräzisions-Druckaufnehmer
HP	Hochdruck-Handpumpe
P	Prisma
P	Druckpuffer
PID	Proportional-Integral-Differential
PKS	Photonenkorrelationsspektroskopie
PMT	Photomultiplier
Pt	Platin
R	Reduzierstück
S	Teflon-Schlauch
Sp1, Sp2	Spiegel
T	T-Stück
TW	Teilungswürfel
V	Ventil
VB	Vorratsbehälter
VP	Vakuumpumpe

1. Einleitung und Zielsetzung

Für viele Anwendungen im Bereich der Verfahrens- und der Wärmetechnik spielt die Kenntnis der Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten eine bedeutende Rolle. Genaue Stoffwertangaben stehen aber, insbesondere bei höheren Temperaturen, nur recht spärlich zur Verfügung. Theoretische oder empirische Gleichungen, die es ermöglichen, die Wärme- oder die Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten ausreichend sicher zu ermitteln, ohne daß eine mehr oder weniger große Anzahl von Meßwerten als Stützpunkte vorliegen muß, sind bis heute nur äußerst unzureichend entwickelt, so daß auf experimentelle Untersuchungen in absehbarer Zeit nicht verzichtet werden kann.

Herkömmliche Meßmethoden, wie z.B. die Hitzdraht-Technik (vgl. z.B. [1]) oder das Verfahren rotierender Zylinderspalte (vgl. [2]), nutzen zur Messung einen der Flüssigkeit von außen aufgeprägten Temperaturgradienten. Das führt - besonders bei hohen Temperaturen - zu Verfälschungen des Meßergebnisses, weil Wärmeleitungsverluste sowie freie Konvektion und Wärmestrahlung die Ergebnisse beeinflussen und nur unvollkommen kompensiert werden können. Dies ist ein Grund, warum die mit herkömmlichen Methoden erzielten Werte untereinander eine Streuung von bis zu 5% und mehr aufweisen, obwohl fast alle Autoren ihr Ergebnis mit einer Genauigkeit von 1% und besser angeben. Die Durchführung der Untersuchungen ist mit großem experimentellem, apparativem und zeitlichem Aufwand sowie mit umfangreichen numerischen Korrekturen für Strahlung und Randeffekte verbunden (vgl. [1-4]). Die Zeit, die z.B. nach einer Temperaturänderung der Untersuchungsflüssigkeit zum Erreichen wieder ausreichend stabiler Versuchsbedingungen notwendig ist, beträgt bis zu mehrere Tage [1].

Die Photonenkorrelationsspektroskopie (PKS) stellt ein Meßverfahren dar, das die Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten und deren Gemische über die zeitliche Analyse des Rayleigh-Streulichtes im makroskopischen Gleichgewicht der Probe bestimmt. Hier treten daher die typischen Schwierigkeiten herkömmlicher Methoden nicht auf. Die

Wärmeleitfähigkeit λ kann über

$$\lambda = a \rho c_p \quad (1)$$

aus der Temperaturleitfähigkeit a mit der Dichte ρ und der isobaren spezifischen Wärmekapazität c_p berechnet werden, wobei sich der Wert für ρ lt. Angabe der Autoren auf genauer als 0,005% [5] und der für c_p auf genauer als 0,4% [6-8] bestimmen läßt.

Neben der Temperaturleitfähigkeit lassen sich mit Hilfe der PKS auch die weiteren Transportkoeffizienten bestimmen, so z.B. die dynamische Zähigkeit von Flüssigkeiten über Lichtstreuung an der Flüssigkeit zugegebenen "Makroteilchen" [9-11] und der Diffusionskoeffizient von Flüssigkeitsgemischen wiederum über Rayleigh-Streuung [12-14]. Weitere Vorteile der PKS gegenüber den herkömmlichen Verfahren sind in der Aufnahme von Absolutwerten der Transportgrößen ohne vorhergehende Eichprozeduren und ohne nachträgliche Korrekturen sowie in der relativ kurzen Versuchsdauer von i.a. nicht mehr als zwei Stunden zu sehen. In dem exponentiellen Verhalten der Korrelationsfunktion besitzt das Verfahren zudem ein klares Kriterium für die Zuverlässigkeit der Meßergebnisse. Ein Nachteil der optischen Methode ist sicherlich, daß sie sich nur für Untersuchungen an optisch transparenten Substanzen eignet.

Verglichen mit den Messungen der Zähigkeit und des Diffusionskoeffizienten sowie mit den Untersuchungen in der Nähe des kritischen Punktes [15-17] bringt die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten weit außerhalb des kritischen Bereiches besondere Schwierigkeiten mit sich, da der dem Verfahren hier zugrunde liegende physikalische Prozeß, lokale statistische Fluktuationen der Temperatur in der Flüssigkeit, recht schnell ist und nur zu sehr schwachen Signalen führt. Aus diesem Grunde sind bis heute nur einige wenige Versuche bei Umgebungsbedingungen durchgeführt worden, die Temperaturleitfähigkeit außerhalb des kritischen Bereiches zu messen [12,18-19]. Ein Vergleich der "optischen" Ergebnisse untereinander sowie mit den Resultaten herkömmlicher Methoden zeigt aber auch hier Abweichungen von über 5%.

Ziel dieser Arbeit ist der Aufbau und die Erprobung eines Versuchsstandes zur Messung der Temperaturleitfähigkeit reiner, optisch transparenter Flüssigkeiten in einem weiten Temperatur- und Druckbereich weit ab vom kritischen Punkt mit einer Genauigkeit von etwa 1%. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen ist die kritische Analyse von systematischen Fehlerquellen und deren Einfluß auf die Meßgenauigkeit. Angestrebt wird ein möglichst einfacher Versuchsaufbau, der ohne wesentliche Änderungen auch zur Messung der Viskosität und des Diffusionskoeffizienten bzw. der Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeitsgemischen eingesetzt werden kann.

2. Stand der Forschung

2.1. Berechnungsmethoden für die Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten

Verglichen mit den thermischen und kalorischen Stoffeigenschaften sind die Methoden zur Berechnung der Transportkoeffizienten, insbesondere der Wärme- und damit auch der Temperaturleitfähigkeit, nur schwach entwickelt [20]. Versuche, die Transportgrößen im gesamten fluiden Gebiet eines reinen Stoffes über einheitliche Gleichungen als Funktion der Dichte bzw. des Druckes und der Temperatur zu beschreiben und somit die thermischen Zustands- und Fundamentalgleichungen durch sogenannte "Transport-Zustandsgleichungen" zu ergänzen, sind z.B. von Laesecke und Stephan [20] und auch von Watson et al. [21] unternommen worden. Während beide Gruppen von Autoren je eine Gleichung zur Berechnung der dynamischen Viskosität von Wasser angeben, lassen sich bei Laesecke und Stephan zusätzlich Gleichungen zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Methan und Sauerstoff finden. Für die Anpassung der Koeffizienten der "Transport-Zustandsgleichungen", deren Anzahl N sich je nach Gleichung auf etwa 10 bis 20 beläuft [22], sind etwa 10N experimentelle Stützwerte notwendig [22]. Um mit den berechneten Werten eine Genauigkeit zu erreichen, die derjenigen der experimentellen Werte entspricht (vgl. Kap.2.2.), ist darüberhinaus für jede Substanz eine neue Zustandsgleichung zu erstellen [22].

Neben den "Transport-Zustandsgleichungen", die die Transportgrößen im gesamten fluiden Gebiet beschreiben, existieren auch Gleichungen, die nur für die flüssige Phase eines Stoffes anwendbar sind. Dabei sind rein theoretische Modelle, die die Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten auf wenige Prozent genau aus "Moleküldaten" berechnen, nicht bekannt. Die Genauigkeit der Ergebnisse der Berechnungen liegt im günstigsten Fall, d.h. bei einer vorgegebenen Flüssigkeit bei fester Temperatur und festem Druck, bei ca. 15%, vgl. z.B. Scarfe et al [23] oder auch Collins und Mc Laughlin [24]. Bei Anwendung desselben Modells auf eine andere Flüssigkeit oder auch nur auf einen anderen Temperatur- oder

Druckbereich erhöht sich in der Regel die Unsicherheit der Vorhersage drastisch, wie in [23] und [24] durchgeführte Vergleiche mit experimentell bestimmten Wärmeleitfähigkeiten zeigen.

Da sich bisher die molekulartheoretische Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten als sehr schwierig und vom Ergebnis her unbefriedigend erwiesen hat, sind eine Reihe von Versuchen unternommen worden, Berechnungsmethoden zu finden, die sich halbempirischer oder auch rein empirischer Ansätze bedienen. Bei der halbempirischen Vorgehensweise geht man von vereinfachenden physikalischen Modellvorstellungen aus. Die in diesen Modellen auftretenden Parameter werden jedoch nicht aus "Moleküldaten" gewonnen, sondern durch Anpassung an Meßwerte bestimmt, vgl. z.B. Weber [25], Bridgmann [26-28] oder Robbins und Kingrea [29].

Baroncini et al. [30] haben 28 Korrelationsgleichungen verschiedener Autoren miteinander verglichen und auf ihre Eignung untersucht, Wärmeleitfähigkeiten von Flüssigkeiten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu berechnen, wobei zwischen rein empirischen und halbempirischen Gleichungen unterschieden wird. Anhand von 12 ausgewählten Flüssigkeiten werden dabei die Ergebnisse der einzelnen Korrelationen mit experimentell bestimmten Werten, die der Arbeit von Jamieson et al. [31] entnommen sind, verglichen.

Als Ergebnis der Vergleiche erhält man, daß schon bei Umgebungsbedingungen nur die Korrelationsgleichung von Robbins und Kingrea [29] zu mittleren Abweichungen von experimentellen Werten von kleiner als 5% führt; die anderen Gleichungen haben i.a. Abweichungen von mehr als 10% zur Folge. Bei Temperaturen, die nur etwas oberhalb der Umgebungstemperatur liegen, ist bei allen Gleichungen eine Erhöhung der Abweichungen zu mehr - in den meisten Fällen von weit mehr - als 10% festzustellen.

Baroncini et al. geben schließlich eine eigene Korrelationsgleichung an, die auf die Gleichung von Viswanath [32] aufbaut und die Wärmeleitfähigkeit von 20 ausgewählten Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur auf in fast allen Fällen besser als 5% genau

ermittelt. Für jede Substanz werden dabei jedoch genaue experimentell bestimmte Werte der Wärmeleitfähigkeit bei einigen Temperaturen als Stützwerte benötigt.

Eine recht neue, halbempirische Gleichung, die von Chhabra et al. [33] aufgestellt wurde und in der Zusammenfassung von Baroncini et al. noch nicht berücksichtigt ist, führt nach von den Autoren durchgeführten Vergleichen der Berechnungsergebnisse mit experimentell bestimmten Werten für die Wärmeleitfähigkeit von 20 ausgewählten Flüssigkeiten zu Ungenauigkeiten, die bis zu 10% und mehr betragen.

Jamieson [34] gibt eine auf empirischem Wege gewonnene Gleichung an, die ebenfalls in der Zusammenfassung von Baroncini et al. keine Berücksichtigung findet und die die Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Flüssigkeiten ähnlicher chemischer Struktur in Abhängigkeit von der Temperatur miteinander korreliert. Ein Vorteil dieser Gleichung gegenüber anderen Korrelationsgleichungen ist in der geringen Abweichung der berechneten Resultate von experimentellen Werten zu sehen (i.a. kleiner als 3%), vgl. Jamieson und Cartwright [35]. Als Nachteil ist anzusehen, daß zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit einer bestimmten Flüssigkeit die Wärmeleitfähigkeiten verschiedener anderer strukturell ähnlicher Substanzen hinreichend genau bekannt sein müssen. Ferner ist diese Korrelationsgleichung nicht auf alle Flüssigkeiten anwendbar [34].

Eine weitere Möglichkeit, Wärmeleitfähigkeiten von Fluiden zu berechnen, liefert das Theorem der korrespondierenden Zustände. Dies besagt, daß sich die reduzierten, d.h. auf die jeweiligen Werte am kritischen Punkt bezogenen Zustandsgrößen aller Stoffe weitgehend ähnlich verhalten. Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von molekularen Flüssigkeiten müssen die Gleichungen, die aus dem Korrespondenzprinzip für atomare Flüssigkeiten abgeleitet sind, zur Berücksichtigung der energetischen Kopplung von Translation und Rotation der Moleküle mit empirisch oder halbempirisch bestimmten Korrekturtermen versehen werden. Mit der genauen Kenntnis der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit einer Referenzflüssigkeit, der kritischen PVT-Daten der Referenz- wie auch der

Untersuchungsflüssigkeit sowie einiger weiterer Größen beider Substanzen (z.B. spezifische Wärmekapazität) läßt sich die Wärmeleitfähigkeit der Untersuchungsflüssigkeit berechnen, vgl. Teja und Rice [36], Murad und Gubbins [37] oder auch Christensen und Fredenslund [38]. Ein Problem bei dieser Methode stellt sicherlich die hinreichend genaue Kenntnis der oben genannten Größen, besonders der Wärmeleitfähigkeit der Referenzflüssigkeit, dar. Weiterhin ist die Genauigkeit der berechneten Ergebnisse wieder stark davon abhängig, wie ähnlich die chemischen Strukturen der beiden Flüssigkeiten (Referenz- und Untersuchungsflüssigkeit) sind. Die Genauigkeit der Berechnung beläuft sich in der Regel auf etwa 5-20%, je nach Temperatur und struktureller Ähnlichkeit der Substanzen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bis heute keine Berechnungsmethoden existieren, die die Wärme- und damit auch die Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten mit hinreichender Genauigkeit bestimmen können. Einigermaßen brauchbare Ergebnisse werden entweder nur in einem sehr begrenzten Temperaturbereich zur Verfügung gestellt, wie über die Korrelationsgleichung von Robbins und Kingrea [29], oder es wird eine mehr oder weniger große Anzahl von experimentell bestimmten Wärmeleitfähigkeiten als Stützwerte für die betreffende Gleichung benötigt, wie z.B. bei den Gleichungen von Laesecke und Stephan [20], Baroncini et al. [30], Jamieson [34] oder auch Teja und Rice [36]. Im weiteren ist fast allen Methoden die Tatsache gemeinsam, daß die Abweichungen der Berechnungsergebnisse von experimentell ermittelten Werten von der Wahl der Flüssigkeit abhängt, so daß eine Gleichung für eine bestimmte Flüssigkeit noch einigermaßen brauchbare Ergebnisse liefern kann, das Resultat für eine andere Flüssigkeit jedoch völlig unzureichend ist. Auf experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit kann daher in absehbarer Zeit nicht verzichtet werden.

2.2. Herkömmliche experimentelle Verfahren

Herkömmliche Methoden zur experimentellen Bestimmung der Wärme- oder Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten sind dadurch charakterisiert, daß der Untersuchungsflüssigkeit zur Messung ein äußerer Temperaturgradient aufgeprägt wird. Sie lassen sich grob in zwei Kategorien einteilen: Stationäre und instationäre Verfahren. Mit stationären Verfahren wird die Wärmeleitfähigkeit aus dem stationären Wärmestrom bestimmt, der sich bei zeitlich konstantem Temperaturgradienten zwischen zwei Flächen, zwischen denen sich die Untersuchungsflüssigkeit befindet, ergibt, s. z.B. Ziebland [39]. Die heute gebräuchlichsten Techniken sind die Methode der horizontalen parallelen Platten (vgl. Ogiwara et al. [40] oder Poltz und Jugel [41]) und das Zylinderverfahren (vgl. Braun [2]). Bei instationären Methoden wird die zeitliche Änderung eines Temperaturfeldes in der Probe ausgewertet; Meßgröße ist je nach Versuchsanordnung die Wärme- oder die Temperaturleitfähigkeit. Das wohl bekannteste instationäre und in neuerer Zeit am häufigsten benutzte Verfahren überhaupt, die Hitzdraht-Methode, liefert aus der Temperaturänderung eines von konstantem Strom durchflossenen, von der Untersuchungssubstanz umgebenen Hitzdrahtes als Ergebnis die Wärmeleitfähigkeit, s. z.B. Kestin und Wakeham [4] oder auch Castro et al. [42]. Wird der Hitzdraht durch einen Metallstreifen ersetzt, der in der Regel wie auch der Hitzdraht aus Platin besteht, lassen sich die Wärme- und die Temperaturleitfähigkeit gleichzeitig messen, vgl. z.B. Gustafsson et al. [43]. Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit besteht darin, nach Erzeugung eines Wärmepulses in der Probe (z.B. über die kurzzeitige Einstrahlung von Laserlicht) die zeitliche Änderung der Temperaturverteilung in der Flüssigkeit zu messen, vgl. z.B. Taylor [44]. In den meisten Fällen wird dabei zur Ermittlung der Temperaturverteilung ein interferometrisches Verfahren angewandt, s. z.B. Bach und Grigull [45].

Allen herkömmlichen Methoden ist gemeinsam, daß sich die Untersuchungsflüssigkeit durch die Aufprägung des äußeren Temperaturgradienten im thermodynamischen Nichtgleichgewicht befindet,

was zu einer teilweise erheblichen Verfälschung der Meßergebnisse, hauptsächlich verursacht durch Wärmestrahlung und freie Konvektion, führen kann. Bei stationären Verfahren wird der Konvektionseinfluß mit rotierenden Versuchsanordnungen (rotierende Zylinderspalte) [2] oder mit horizontal festangebrachten Platten (ebene Spalte) [41] zu eliminieren versucht. Instationäre Verfahren haben in diesem Zusammenhang den Vorteil, daß das Einsetzen der Konvektion während der Aufnahme der zeitlichen Änderung des Temperaturfeldes sichtbar wird (bei der Hitzdraht-Methode z.B. in Form einer Abweichung der linearen Abhängigkeit der registrierten Temperatur vom Logarithmus der Zeit), so daß hier die Möglichkeit gegeben ist, nur unverfälschte Meßwerte für die Auswertung zu berücksichtigen, vgl. z.B. Dietz et al. [46]. Setzt die freie Konvektion jedoch früh ein, d.h. schon bei recht kleinen Temperaturunterschieden wie z.B. bei Methanol, wird die Auswertung der Messung schwierig und das Ergebnis für die Wärme- oder Temperaturleitfähigkeit ungenau, vgl. z.B. Raal und Rijdsdijk [47]. Der Strahlungsanteil zum Wärmestrom wird sowohl bei stationären als auch bei instationären Meßmethoden über gesondert aufgenommene Absorptionsspektren der Untersuchungsflüssigkeiten rechnerisch zu korrigieren [3,48] oder durch einen hohen Reflexionsgrad der Oberflächen der Meßapparatur minimal zu halten versucht [49].

Neben diesen wesentlichen Störgrößen treten bei den herkömmlichen Verfahren eine Reihe von weiteren experimentellen Problemen auf. Bei den stationären Methoden sind diese z.B. mit Inhomogenitäten des Temperaturfeldes durch ungleichmäßige Beheizung und Störungen durch notwendige Temperaturfühler, durch Unregelmäßigkeiten in der Geometrie der Wärmeübertragungsflächen (mangelhafte Ausrichtung dieser Flächen, Oberflächenrauigkeiten) und mit Wärmeverlusten an Zuführungen und mechanischen Brücken zwischen Kalt- und Warmseite verbunden. Ein zusätzliches Problem bei instationären Verfahren bringt z.B. die Schwierigkeit mit sich, eine Temperaturänderung von i.a. 1-2 K in wenigen Sekunden genau genug zu messen. Eine ausführliche Diskussion über die für die einzelnen Verfahren charakteristischen Fehlerquellen findet man z.B. bei Ziebland [39]. Spezielle Informationen über experimentelle Schwierigkeiten bei der Hitzdraht-Methode lassen sich darüber hinaus der Arbeit von Kestin und Wakeham [4] entnehmen.

Am Beispiel von Toluol, das im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Bestimmung der Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten oft als Eichsubstanz dient, soll an Hand eines Vergleiches von neueren Meßwerten verschiedener Autoren gezeigt werden, daß es bis heute nicht allgemein gelungen ist, experimentelle Störeinflüsse ausreichend sicher zu beherrschen. Sofern bei diesen Messungen statt der Temperaturleitfähigkeit α die Wärmeleitfähigkeit λ bestimmt wurde, ist die Temperaturleitfähigkeit mit Hilfe von Gleichung (1) berechnet worden. Der Wert für die Dichte ρ wurde dem Tabellenwerk von Rasnjevic [50], der Wert für die isobare spezifische Wärmekapazität c_p dem von Touloukian [51] entnommen. Da nicht alle Messungen bei den gleichen Temperaturen und Drucken vorgenommen wurden, sind für verschiedene Temperaturbereiche entsprechend notwendige Temperatur- und Druckkorrekturen durchgeführt worden. Je nach Meßgröße wurde entweder die Wärme- oder die Temperaturleitfähigkeit korrigiert. Der Temperatur-Korrekturfaktor für die Temperaturleitfähigkeit, $\alpha_T(a)$ setzt sich dabei aus den drei Korrekturfaktoren für die Wärmeleitfähigkeit, $\alpha_T(\lambda)$, die spezifische Wärmekapazität, $\alpha_T(c_p)$, und die Dichte, $\alpha_T(\rho)$, nach

$$\alpha_T(a) = \alpha_T(\lambda) - \alpha_T(\rho) - \alpha_T(c_p) \quad (2)$$

zusammen. $\alpha_T(\lambda)$ wurde durch lineare Interpolation der von Touloukian [51], $\alpha_T(\rho)$ und $\alpha_T(c_p)$ durch lineare Interpolation der von Vargaftik [52] angegebenen Tabellenwerte bestimmt (s. auch Abb. 31). Der Druckkorrekturfaktor für die Wärmeleitfähigkeit zur Korrektur der Ergebnisse von Leidenfrost [49] und Philippov [53] ergibt sich ebenfalls über lineare Interpolation aus den Meßwerten von Leidenfrost [49]. Die Werte der Korrekturfaktoren sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

In Abbildung 1 ist die prozentuale Abweichung von bei Umgebungsbedingungen gewonnenen Meßwerten (Punkte 1-10) von ihrem gemeinsamen Mittelwert dargestellt (vgl. auch Tabelle 2). Die Streuung der Meßwerte untereinander ist deutlich größer als der von fast allen Autoren angegebene Genauigkeitswert von 1% (und kleiner). Die mittlere Abweichung der Meßwerte vom gemeinsamen Mittelwert beträgt

etwa 5%, wobei die maximale Abweichung bei 12% liegt. Die rechte Spalte von Abb. 1 zeigt als Vergleich Ergebnisse aus Datensammlungen (Punkte 11-16), wobei eine systematische Abweichung zu höheren Werten hin festgestellt werden kann. Diese Tatsache dürfte darin begründet sein, daß sich diese Sammlungen hauptsächlich auf ältere Meßwerte, die teilweise nicht oder nur mangelhaft strahlungskorrigiert sind, beziehen.

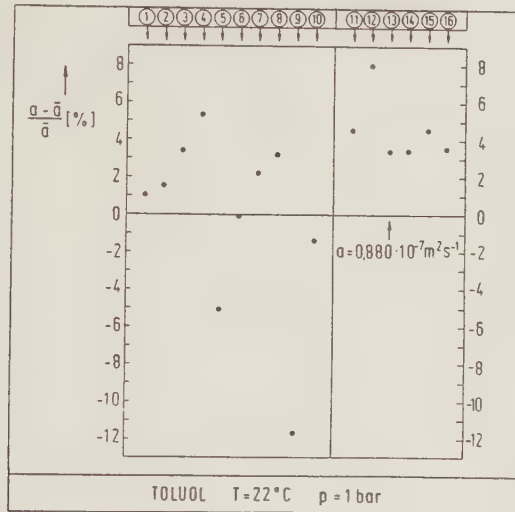


Abb. 1: Prozentuale Abweichung verschiedener Literaturwerte für die Temperaturleitfähigkeit a , $\Delta a/a$, von ihrem gemeinsamen Mittelwert (links vom vertikalen Querstrich sind Meßwerte verschiedener Originalarbeiten, rechts davon Tabellenwerte aufgeführt)

Abb. 2 zeigt den gleichen Sachverhalt wie Abb. 1, nur sind hier Meßwerte dargestellt, die bei einer Temperatur um 70°C ermittelt wurden. Die prozentuale Abweichung dieser Werte bezieht sich wiederum auf deren gemeinsamen Mittelwert und liegt - entsprechend den Resultaten bei Umgebungsbedingungen - im Mittel bei ca. 5%, was ebenfalls deutlich größer als die von den einzelnen Autoren angegebene

Genauigkeit ist. Auffallend ist, daß hier um etwa die Hälfte weniger Meßwerte aufzufinden sind als noch bei Umgebungsbedingungen. Entfernt man sich zu noch höheren Temperaturen hin, lassen sich in der Literatur kaum noch Meßwerte für die Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit finden, was auf die größer werdenden Schwierigkeiten zurückzuführen ist, die herkömmliche Methoden bei höheren Temperaturen mit sich bringen, hauptsächlich die bei höheren Temperaturen größer werdenden Strahlungs- und Konvektionseinflüsse.

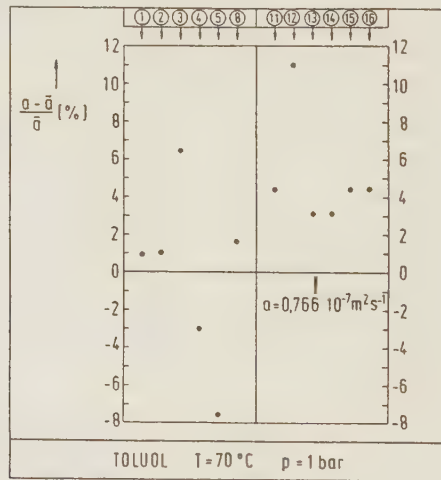


Abb. 2: Prozentuale Abweichung verschiedener Literaturwerte für die Temperaturleitfähigkeit a , $\Delta a/a$, von ihrem gemeinsamen Mittelwert (links vom vertikalen Querstrich sind Meßwerte verschiedener Originalarbeiten, rechts davon Tabellenwerte aufgeführt)

Wakeham [63] gibt in diesem Zusammenhang aber an, daß die instationäre Hitzdraht-Methode in den letzten Jahren so weit entwickelt wurde, daß es heutzutage möglich ist, die Wärmeleitfähigkeit von elektrisch nichtleitenden Flüssigkeiten in einem Temperaturbereich von 77–500 K und bis zu Drücken von 700 MPa auf 0,3% genau zu messen. Ein Vergleich der Ergebnisse von Messungen an n-Heptan, die von Menashe und Wakeham [1] in einem Temperaturbereich von 35–70°C und einem Druckbereich von

50-500 MPa durchgeführt wurden, mit den von Nagasaka und Nagashima [54] und Castro et al. [64] erzielten Resultaten zeigt aber auch hier Unterschiede zwischen den Ergebnissen der einzelnen Autoren von 2-3%, obwohl alle Autoren ihre Ergebnisse mit einer Genauigkeit von 0,5% angeben.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Genauigkeit bei der experimentellen Bestimmung der Wärme- oder Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten in vielen Fällen von den Autoren deutlich zu optimistisch angegeben wird. Zum gleichen Ergebnis kommen z.B. auch Jamieson [34] und Braun [2], die ebenfalls eine größere Anzahl von in der Literatur veröffentlichten Daten für die Wärmeleitfähigkeit miteinander verglichen haben. Neben den Unsicherheiten bei den mit herkömmlichen Meßmethoden verbundenen Genauigkeitsaussagen ist die Durchführung der Untersuchungen mit großem experimentellem, apparativem und zeitlichem Aufwand sowie mit umfangreichen numerischen Korrekturen für Strahlung und Randeffekte verbunden, vgl. [1-4]. Um z.B. nach einer Druckänderung wieder stabile Versuchsbedingungen zu erhalten, wird eine Zeit von etwa drei Stunden benötigt; eine Temperaturänderung erfordert in diesem Zusammenhang eine Einstellzeit von ca. zwei Tagen [1]. Ein weiterer Nachteil der meisten herkömmlichen Verfahren ist, daß sich diese Methoden nur für die Untersuchung elektrisch nichtleitender Flüssigkeiten eignen. Ein Versuch, den Anwendungsbereich auf elektrisch leitende Substanzen zu erweitern, ist z.B. von Nagasaka et al. [65] oder von Alloush et al. [66] unternommen worden. Alloush et al. geben dabei eine Meßgenauigkeit von 3% und Nagasaka et al. eine von 0,5% an. Herkömmliche Messungen der Temperatur- oder Wärmeleitfähigkeit im kritischen Bereich der Probe erweisen sich als besonders schwierig, da dort zum einen Störungen des Meßergebnisses durch freie Konvektion besonders groß werden [67], zum anderen die vorhandenen Temperaturgradienten eine starke Annäherung an den kritischen Punkt nicht ermöglichen [68].

Temperaturbereich [°C]	$\alpha_T(\lambda) [10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}]$	$\alpha_T(c_p) [10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}]$	$\alpha_T(\rho) [10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}]$
20 - 50	-2,06	+2,04	-1,06
50 - 80	-2,06	+2,04	-1,18

Druckbereich [MPa]	$\alpha_p(\lambda) [10^{-3} \text{ MPa}^{-1}]$
0,1 - 10	+10,8

Tabelle 1: Korrekturfaktoren zur Umrechnung der Temperaturleitfähigkeit von Toluol auf andere Temperaturen und Drücke

Nr.	Autor	$a(22^{\circ}\text{C}) [10^{-7} \text{ m s}^{-1}]$	$a(70^{\circ}\text{C}) [10^{-7} \text{ m s}^{-1}]$	ang. Genauig.	Meßverfahren	Ref.
1	Nagasaka et al.	0,889	0,773	0,5%	Hitzdraht	54
2	Braun	0,893	0,774	1,0%	rotierende Zylinder	2
3	Ogiwara et al.	0,910	0,815	1,0%	horizontale Platten	40
4	Leidenfrost	0,927	0,744	< 1,0%	"ähnlich" Zylinder	49
5	Phyllippov et al.	0,837	0,712	1,0%	Hitzdraht	53
6	Varchenko et al.	0,879	-	-	Hitzdraht	55
7	Castro et al.	0,899	-	0,5%	Hitzdraht	42
8	Julia et al.	0,908	0,778	0,3%	Hitzdraht	56
9	Goldner et al.	0,785*	-	4,0%	Laserpuls	57
10	Trump et al.	0,868	-	1,0%	Hitzdraht	58
11	Weast u. Astle	0,920	0,800	-	-	59
12	VDI-Wärmeatlas	0,950	0,850	-	-	60
13	Landolt-Börnstein	0,910	0,790	-	-	61
14	Grigull/Sandner	0,910	0,790	-	-	62
15	Touloukian	0,920	0,800	-	-	51
16	Vargaftik	0,910	0,800	-	-	52
eigene Messung (z. Vergl.)						PKS
		0,881*	0,768*	ca. 1,0%		

Tabelle 2: Neuere, mit herkömmlichen Verfahren ermittelte Meßwerte für die Temperaturleitfähigkeit a von Toluol und Werte aus Datensammlungen (zum Teil druck- und temperaturkorrigiert); bis auf die mit * gekennzeichneten Werte sind die Ergebnisse mit der in [51] angegebenen isobaren spezifischen Wärmekapazität c_p und der in [50] angegebenen Dichte ρ aus den Meßwerten für die Wärmeleitfähigkeit nach $a = \lambda/\rho c_p$ berechnet

2.3. Photonenkorrelationsspektroskopie

In optisch transparenten Flüssigkeiten werden Diffusionsprozesse zunehmend über die dynamische Lichtstreuung mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie (PKS) ausgemessen [69,70]. Zur Bestimmung der dynamischen Zähigkeit von Flüssigkeiten läßt sich mit dieser Methode die Diffusion makroskopischer Teilchen in der Flüssigkeit studieren [9-11]. Der binäre Diffusionskoeffizient kann aus den spontanen statistischen Konzentrationsfluktuationen in Flüssigkeitsgemischen [12-14], die Temperaturleitfähigkeit aus den spontanen statistischen Temperaturfluktuationen [12,18,19,71] ermittelt werden.

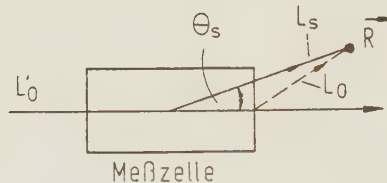


Abb. 3: Prinzipielles Meßverfahren der PKS

Abb. 3 zeigt das prinzipielle Meßverfahren der PKS. Licht eines Ar-Ionen Lasers L'_0 tritt durch eine mit der Untersuchungsflüssigkeit gefüllte Meßzelle hindurch. Die Intensität des in der Probe gestreuten Lichtes L_s , aus deren zeitlichen Verhalten Informationen über die Transportkoeffizienten der Flüssigkeit gewonnen werden können, wird an einem Punkte $\vec{R}$ unter einem Streuwinkel θ_s mit einem Photomultiplier (PMT) gemessen. Erfasst der PMT ausschließlich Streulicht L_s aus der Probe, wird das Meßverfahren "Homodyn-Methode" genannt. Empfängt der PMT zusätzliches, ursprüngliches Laserlicht L_0 , das z.B. durch Streuung von L'_0 an Oberflächenrauigkeiten und Fehlstellen der Meßzellenfenster entsteht, spricht man von der "Heterodyn-Methode".

Verglichen mit der Untersuchung anderer Diffusionsprozesse durch die PKS bringt die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten

- insbesondere weit außerhalb des kritischen Bereiches - besondere Schwierigkeiten mit sich, da der dem Verfahren hier zugrunde liegende physikalische Prozeß, lokale statistische Fluktuationen der Temperatur in der Flüssigkeit, nur zu sehr schwachen Signalen führt (nur etwa der 10^{-12} -te Teil der einfallenden Strahlung wird für die Messung genutzt). Weiterhin ist der Prozeß mit einer Größenordnung für die Temperaturleitfähigkeit von $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ im Vergleich zur binären Diffusion um den Faktor 10^2 und zur Teilchendiffusion um den Faktor 10^4 schneller, was bei der Versuchsdurchführung zu kleinen Streuwinkeln von nur wenigen Grad und damit zu weiteren experimentellen Problemen führt, vgl. dazu Kap.4.1. und Kap.7.2.2.3. Aus diesen Gründen wurden die meisten Messungen zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit in der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punktes durchgeführt, vgl. z.B. Ford und Benedek [15] oder auch Ackerson et al. [16], weil dort die Fluktuationen der thermodynamischen Zustandsgrößen und damit die Streulichtintensität besonders groß sind (etwa um einen Faktor 10^4 bis 10^5 größer als weit entfernt vom kritischen Punkt [72]) und etwa um den Faktor 10^3 langsamer abklingen. Man kommt daher mit einer geringeren Laserleistung aus, kann den Streuwinkel größer wählen (z.B. 90°) und unter Homodyn-Bedingungen messen (je größer der Streuwinkel gewählt wird, desto geringer ist die Intensität des vom PMT in Abb. 3 erfaßten Lichtes L_o , vgl. Kap.4.1.). Daher ist es nicht ohne weiteres möglich, derartige Messungen auf die Flüssigkeit in größerer Entfernung vom kritischen Punkt auszudehnen.

Reile [17] hat im Rahmen seiner Dissertation am Beispiel der Substanzen SF_6 , CO_2 und CHF_3 gezeigt, daß die PKS auch in einem erweiterten Bereich um den kritischen Punkt (bis zu $T - T_c = 20 \text{ K}$) zur Messung der Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten einsetzbar ist, wobei bei einer Meßzeit von einigen Minuten eine Genauigkeit des Ergebnisses von 1% angegeben wird (die Versuchsdauer zur Erzielung eines Meßwertes ist jedoch bedeutend größer als die Meßzeit, da vor allem in der Nähe des kritischen Punktes die Einstellung eines neuen Gleichgewichtszustandes um Größenordnungen länger dauert als die eigentliche Messung [17]). Verglichen mit den Bedingungen weit ab vom kritischen Punkt hat man es auch in diesem "erweiterten kritischen Bereich" noch mit großen Signalen und langsamen Prozessen zu tun, so daß auch hier die

Homodyn-Methode angewendet werden kann und systematische Störungen bei der Messung teilweise nicht vorhanden sind (z.B. diejenigen, die die Heterodyn-Methode mit sich bringt, wie z.B. Richtungsschwankungen des Laserstrahls relativ zu den Meßzellenfenstern, vgl. Kap.7.2.2.3.), teilweise sich wegen der großen Streulichtintensitäten nicht bemerkbar machen. Trotzdem aber ist die gemessene Korrelationsfunktion keine reine Exponentialfunktion, was an dem recht großen "pile-up" der Meßpunkte am Anfang dieser Funktion zu erkennen ist und auf größere systematische Störungen hinweist, wodurch der angegebene Genauigkeitswert zweifelhaft erscheint.

Alle bis heute bekannten Messungen mit dynamischer Lichtstreuung zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten weit ab vom kritischen Punkt wurden ausschließlich bei Umgebungsbedingungen durchgeführt. Lastovka und Benedek [72] haben im Jahre 1966 zum ersten Mal solche Untersuchungen mit einem Wellenanalysator als spektroskopischem Element ausgeführt, wobei sie im Rahmen ihrer Messungen an Toluol einen Meßfehler bis zu 12% angeben. Während statt des Wellenanalysators bei folgenden Messungen ein hochauflösendes Fabry-Perot Interferometer benutzt wurde (vgl. z.B. Oliver und Pike [73]), erkannte man später die Eignung der gerade aufkommenden Photonenkorrelationsspektroskopie für die Analyse der gestreuten Strahlung. Bei diesem Verfahren wird unmittelbar die zeitliche Korrelationsfunktion des gestreuten Strahlungsfeldes gemessen, und zwar durch Korrelation diskreter Photoelektron-Pulse eines Photomultipliers, s. z.B. Hendrix und Leipertz [74].

Da die spektrale Breite des Apparateprofils hochauflösender Fabry-Perot Interferometer i.a. nicht unter 6 MHz beträgt (vgl. z.B. [75]), die Linienbreite der die Information über die Temperaturleitfähigkeit enthaltenen Rayleigh-Linie im Streulichtspektrum jedoch im 100 kHz-Bereich liegt, ist es kaum möglich, genaue Ergebnisse über die direkte Messung der spektralen Dichte (des Spektrums) zu erhalten, vgl. z.B. [74]. Oliver und Pike [73] haben in einem 90°-Streuxperiment die Temperaturleitfähigkeit von Toluol im Vergleich zum Mittelwert aus Abb.1 (Meßwerte aus herkömmlichen Verfahren) um etwa 9% zu groß gemessen. Eine weitere Messung von Greytak [76] ergab in diesem

Zusammenhang einen um 18% zu kleinen Wert.

Im Rahmen der PKS wurden bis heute nur drei Arbeiten veröffentlicht, in denen die Streuung von Laserlicht zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten weit ab vom kritischen Punkt genutzt wird. Bohidar und Chopra [19], die als Primärlichtquelle einen 5 mW He-Ne Laser benutzten, geben für ihre Werte bei einer Versuchsdauer von mehreren Stunden eine Genauigkeit von 2% an. Gulari et al. [12], die ihre Messungen im Gegensatz zu Bohidar und Chopra mit Hilfe eines leistungsstärkeren Ar-Ionen Lasers durchführten, geben bei einer Meßzeit von etwa zwei Stunden eine typische Unsicherheit der Meßergebnisse von 5% an; die Unsicherheit kann jedoch - lt. Aussage der Autoren - bei vereinzelt Messungen höher liegen und einen maximalen Wert von 10% annehmen. Corti und Degiorgio [18] schließlich, die im Rahmen ihrer Messungen ebenfalls einen Ar-Ionen Laser als Lichtquelle benutzten, schätzen die Genauigkeit ihrer Resultate auf etwa 4%. Die benötigte Meßzeit für eine Einzelmessung wird mit ca. zehn Minuten angegeben; da die Autoren ihre Ergebnisse aber über lineare Regression mit ca. 14 verschiedenen solcher Einzelmessungen in Abhängigkeit vom Quadrat des Streuvektors gewinnen, beträgt die eigentliche Versuchsdauer zur Bestimmung eines einzelnen Wertes für die Temperaturleitfähigkeit mehr als zwei Stunden (unter Berücksichtigung der für jede neue Streuwinkeleinstellung benötigten Zeit für die Justierung und für die Winkelmessung selbst ist sogar von einer Versuchsdauer von schätzungsweise mehr als vier Stunden auszugehen).

Festzustellen ist abschließend, daß auch zwischen den Werten für die Temperaturleitfähigkeit, die über PKS ermittelt wurden, größere Diskrepanzen bestehen. So unterscheiden sich z.B. die Werte für Benzol, die von Corti und Degiorgio [18] und von Bohidar und Chopra [19] angegeben wurden, um etwa 7%. Zwischen den von Gulari et al. [12] und Bohidar und Chopra gemessenen Werten beträgt der Unterschied sogar über 9%. Im Vergleich zu Meßwerten, die mit herkömmlichen Verfahren bestimmt wurden (vgl. z.B. Ogiwara et al. [40]), liegen die über PKS ermittelten Werte zwischen 5% (Gulari et al.) und 14% (Bohidar und Chopra) zu tief.

Der Nachweis der Einsetzbarkeit der dynamischen Lichtstreuung, insbesondere der PKS, zur genauen und schnellen Messung der Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten weit ab vom kritischen Punkt ist bis heute nicht erbracht worden; dazu notwendige Untersuchungen systematischer Fehlerquellen wurden in ausreichendem Maße nicht angestellt. Im weiteren fehlt bis zum heutigen Tage eine Erweiterung des Anwendungsbereiches der optischen Methode zu höheren Temperaturen und Drücken hin.

3. Theoretische Grundlagen der Photonenkorrelationsspektroskopie

3.1. Korrelationsfunktion einer zeitlich sich ändernden Größe

Die Korrelationsfunktion einer zeitlich sich ändernden Größe $A(t)$ ist definiert als (s. z.B. [77])

$$\Gamma_A(\tau) = \langle A^*(t) \cdot A(t+\tau) \rangle \quad (3)$$

wobei $A^*(t)$ die zu $A(t)$ konjugiert komplexe Größe ist und die spitzen Klammern $\langle \dots \rangle$ den zeitlichen Mittelwert über das vorliegende Produkt darstellen:

$$\Gamma_A(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) \cdot A(t+\tau) dt \quad (4)$$

Die Korrelationsfunktion beschreibt demnach, inwieweit die Werte der Größe A zu zwei verschiedenen Zeiten t und $t+\tau$ noch miteinander korreliert sind. Wenn es sich, wie im obigen Fall, um nur eine Größe A handelt, spricht man auch von der Autokorrelationsfunktion dieser Größe. Soll die zeitliche Korrelation zwischen zwei Größen $A(t)$ und $B(t+\tau)$ bestimmt werden, wird die zugehörige Korrelationsfunktion Kreuzkorrelationsfunktion genannt:

$$\Gamma_{A,B}(\tau) = \langle A^*(t) \cdot B(t+\tau) \rangle \quad (5)$$

Wird $A(t)$ in den zeitlichen Mittelwert $\langle A \rangle$ und die zeitlichen Fluktuationen $\delta A(t)$ nach

$$A(t) = \langle A \rangle + \delta A(t) \quad (6)$$

aufgespalten, ergibt sich für die Korrelationsfunktion der Fluktuationen:

$$\Gamma_{\delta A}(\tau) = \langle \delta A^*(t) \cdot \delta A(t+\tau) \rangle = \Gamma_{A,B}(\tau) - \langle A \rangle^2 \quad (7)$$

bzw.

$$\Gamma_{\delta A, \delta B}(\tau) = \langle \delta A^*(t) \cdot \delta B(t+\tau) \rangle = \Gamma_{A, B}(\tau) - \langle A \rangle \langle B \rangle \quad (7.a)$$

3.2. Lichtstreuung in Flüssigkeiten

3.2.1. Allgemeine Streutheorie und Korrelationsfunktion des Streulicht-Feldes

Tritt Licht in Form einer (quasi-) ebenen Welle (z.B. in Form eines Laserstrahls)

$$\vec{E}_0 = \vec{E}'_0 \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - i\omega_0 t) \quad (8)$$

mit dem Wellenvektor $\vec{k}_0 = 2\pi/\lambda_0$ (λ_0 = Wellenlänge des Lichtes) und der Frequenz ω_0 durch eine Flüssigkeit mit dem Brechungsindex n hindurch, wird in den Flüssigkeitsmolekülen aufgrund der Wechselwirkung des elektrischen Feldes der Lichtwelle mit der "Elektronenhülle" der Moleküle ein elektrisches Dipolmoment

$$\vec{P} \sim \alpha \cdot \vec{E}_0 \quad (9)$$

induziert, das mit der Frequenz ω_0 der einfallenden Lichtwelle oszilliert und damit zu Streustrahlung mit der gleichen Frequenz führt (eigentlich ist ω_0 die Kreisfrequenz der Lichtstrahlung, die in der Spektroskopie aber üblicherweise einfach nur "Frequenz" genannt wird). α bezeichnet die Polarisierbarkeit des Moleküls und ist i.a. ein Tensor zweiter Stufe. Da im Rahmen der weiteren Ausführungen polarisationsabhängige Phänomene, oder Reorientierungsprozesse der Moleküle, die zur Rayleigh-Wing-Streuung (vgl. [78]) führen, nicht betrachtet zu werden brauchen, kann α wie eine skalare Größe behandelt werden.

Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik beträgt das an einem einzelnen Molekül gestreute elektrische Feld an einem Ort $\vec{R}$ (s. z.B. [79] oder auch [80])

$$\vec{E}_j(\vec{R}, t) = \vec{k}_s \times (\vec{k}_s \times \vec{E}'_0) \frac{\alpha}{|\vec{R} - \vec{r}_j|} \exp[i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_j - i\omega_0(t - \frac{|\vec{R} - \vec{r}_j|}{c})] \quad (10)$$

wobei $\vec{k}_s$ der Wellenvektor des gestreuten Lichtes, $\vec{r}_j$ die Position des Moleküls in der Flüssigkeit und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist. Die in der direkten Umgebung des Moleküls herrschende Feldamplitude $\vec{E}_O''$ ergibt sich aus der Feldamplitude der einfallenden Welle, $\vec{E}_O'$, mit dem Brechungsindex n der Flüssigkeit über die Lorentz-Lorenz-Feldkorrektur zu $\vec{E}_O'' = \vec{E}_O' (n^2 + 2)/3$. Das gesamte gestreute Feld am Punkte $\vec{R}$ erhält man aus der Überlagerung der Streuteile aller Moleküle unter Berücksichtigung der für $|\vec{R}| \gg |\vec{r}_j|$ gültigen Fernfeld-Näherung $\vec{k}_s(\vec{R} - \vec{r}_j) \approx \vec{k}_s \vec{R} - \vec{k}_s \vec{r}_j$:

$$\vec{E}_s(\vec{R}, t) = \vec{k}_s \times (\vec{k}_s \times \vec{E}_O'') \frac{1}{R} \exp(i\vec{k}_s \cdot \vec{R} - i\omega_0 t) \sum_j \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \quad (11)$$

Die Größe $\vec{q} = \vec{k}_O - \vec{k}_s$ wird als Streuvektor bezeichnet.

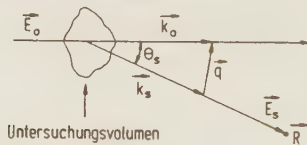


Abb. 4: Streugeometrie

Da die Wellenlängen des einfallenden (λ_O) und des gestreuten Lichtes (λ_s) nahezu identisch sind (vgl. [81]), gilt $|\vec{k}_s| \approx |\vec{k}_O| = 2\pi n/\lambda_O$, so daß für den Betrag des Streuvektors folgt (s. Abb.4):

$$|\vec{q}| = |\vec{k}_O - \vec{k}_s| = 2|\vec{k}_O| \sin(\theta_s/2) = 4\pi n/\lambda_O \sin(\theta_s/2) \quad (12)$$

θ_s ist der Streuwinkel, d.h. der Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Licht. Die durch die Näherung $|\vec{k}_O| \approx |\vec{k}_s|$ bedingten Abweichungen des Streuvektorbetrages $|\vec{q}|$ von Gleichung (12) gelten im Zusammenhang mit der Lichtstreuung allgemein als vernachlässigbar, s. z.B. [81].

Durch die thermische Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle ändern sich laufend deren Positionen $\vec{r}_j$, so daß der Wert der Summe $\sum \dots$ in Gl.(11)

vom augenblicklichen Zeitpunkt der Betrachtung abhängt und sich mit diesem ändert. Aus diesem Grunde kommt es zu zeitlichen Fluktuationen der elektrischen Feldstärke des Streulichtes $\vec{E}_S(\vec{R}, t)$. Eine anschauliche physikalische Interpretation dieser Vorgänge läßt sich folgendermaßen angeben: Durch die zeitliche Änderung der Positionen der Moleküle in der Flüssigkeit ändern sich - ebenfalls als Funktion der Zeit - die Phasen $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t))$ der von den einzelnen Molekülen gestreuten Lichtwellen. Damit ändern sich auch die relativen Phasenverschiebungen aller Einzelwellen, so daß es bei der Überlagerung am Orte $\vec{R}$ zu zeitlichen Fluktuationen des durch Interferenz entstehenden Gesamtfeldes kommt.

Läßt man die zeitlichen Fluktuationen der Polarisierbarkeit α , die z.B. durch Schwingungen der Atomkerne eines Moleküls gegeneinander verursacht werden und in diesem Fall zur Raman-Streuung führen, wegen der Schnelligkeit der zugehörigen Prozesse außer Betracht, ist die Summe $\sum_j^{***}$ - neben der eigentlichen Schwingung der elektrischen Feldgröße mit der Frequenz ω_0 - der einzige zeitabhängige Term in Gl.(11). Damit ist die zeitliche Korrelationsfunktion des gestreuten elektrischen Feldes, die Informationen über die zeitlichen Vorgänge im Streumedium beinhaltet, direkt proportional zur Korrelationsfunktion der Summe:

$$\Gamma_E(\tau) = \langle E_S^*(t) E_S(t+\tau) \rangle \sim C(\tau) = \langle \sum_k \exp\{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_j(t+\tau) - \vec{r}_k(t)]\} \rangle \quad (13)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Positionen der Flüssigkeitsmoleküle statistisch unabhängig voneinander sind, vereinfacht sich Gl.(13) zu:

$$\Gamma_E(\tau) \sim C(\tau) = \langle \sum_j \exp\{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_j(t+\tau) - \vec{r}_j(t)]\} \rangle \quad (14)$$

Zur weiteren Berechnung von $\Gamma_E(\tau)$ nach Gl.(14) sind detaillierte Informationen über sämtliche Orte $\vec{r}_j$ der Teilchen in der Flüssigkeit sowie deren Änderungen mit der Zeit notwendig. Da diese Informationen auch nicht annähernd zur Verfügung stehen, ist man darauf angewiesen, die mikroskopischen Parameter des Systems durch dem Experiment zugängliche makroskopische Variablen zu ersetzen.

Die momentane Teilchendichte am Orte $\vec{r}$ der Flüssigkeit zur Zeit t ist durch den Ausdruck (s. z.B. [82])

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (15)$$

gegeben. Der zeitliche Mittelwert von $\rho(\vec{r}, t)$, $\langle \rho \rangle$, ist die mittlere Teilchendichte des Systems. Mit Gl.(15) läßt sich $C(\tau)$ mit Hilfe makroskopischer Variablen beschreiben:

$$C(\tau) = 1/2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \langle \rho^*(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}, t+\tau) \rangle d\vec{r} = \langle \rho^*(\vec{q}, t) \rho(\vec{q}, t+\tau) \rangle \quad (16)$$

$C(\tau)$ läßt sich somit auch als Korrelationsfunktion der q -ten Fourierkomponente $\rho(\vec{q}, t) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\vec{r}, t) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$ der Teilchendichte ρ interpretieren. Da sich die Teilchendichte $\rho(\vec{r}, t)$ als Summe ihres zeitlichen Mittelwertes $\langle \rho \rangle$ und ihrer zeitlich spontanen statistischen Fluktuationen $\delta\rho(\vec{r}, t)$ schreiben läßt (wobei die Dichtefluktuationen aus den ungeordneten Bewegungen der Moleküle resultieren),

$$\rho(\vec{r}, t) = \langle \rho \rangle + \delta\rho(\vec{r}, t) \quad (17)$$

ist nach Gl.(7) $C(\tau)$ und damit auch $\Gamma_E(\tau)$ proportional zur Korrelationsfunktion der q -ten Fourierkomponente der Fluktuationen der Teilchendichte:

$$\Gamma_{E_s}(\tau) \sim \langle \delta\rho^*(\vec{q}, t) \delta\rho(\vec{q}, t+\tau) \rangle \quad (18)$$

Da die Teilchendichte ρ von den unabhängigen Größen Temperatur T und Druck p abhängt, gilt für $\delta\rho$ (in Abhängigkeit der spontanen statistischen Temperatur- und Druckfluktuationen δT und δp):

$$\delta\rho = \left(\frac{\partial \delta\rho}{\partial \delta T} \right) \delta T + \left(\frac{\partial \delta\rho}{\partial \delta p} \right) \delta p \quad (19)$$

Für $\Gamma_{E_s}(\tau)$ folgt damit:

$$\Gamma_{E_s}(\tau) \sim \left(\frac{\partial \delta\rho}{\partial \delta T} \right)^2 \langle \delta T^*(\vec{q}, t) \delta T(\vec{q}, t+\tau) \rangle + \left(\frac{\partial \delta\rho}{\partial \delta p} \right)^2 \langle \delta p^*(\vec{q}, t) \delta p(\vec{q}, t+\tau) \rangle +$$

$$\begin{aligned}
 & + \left(\frac{\partial \delta \rho}{\partial \delta T} \right)_{\delta p} \left(\frac{\partial \delta \rho}{\partial \delta p} \right)_{\delta T} < \delta T^*(\vec{q}, t) \delta p(\vec{q}, t + \tau) > + \\
 & + \left(\frac{\partial \delta \rho}{\partial \delta T} \right)_{\delta p} \left(\frac{\partial \delta \rho}{\partial \delta p} \right)_{\delta T} < \delta p^*(\vec{q}, t) \delta T(\vec{q}, t + \tau) >
 \end{aligned} \quad (20)$$

Die beiden letzten Terme in Gl.(20) sind null, da die Temperatur und der Druck voneinander unabhängig sind und damit ihre zeitlichen Fluktuationen unkorrelierte Größen darstellen. Der erste Term führt zur Rayleigh-Streuung aufgrund spontaner Temperaturfluktuationen in der Flüssigkeit, der zweite zur Brillouin-Streuung aufgrund spontaner Druckfluktuationen.

Nach der Regressionshypothese von Onsager [83], die besagt, daß die spontanen Fluktuationen einer Größe im thermodynamischen Gleichgewicht im statistischen Mittel denselben Gesetzen gehorchen wie die zugehörigen makroskopischen Auslenkungen aus dem Gleichgewicht, gilt für die spontanen Temperaturfluktuationen das Fourier'sche Gesetz der Wärmeleitung,

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta T(\vec{r}, t) = a \nabla^2 \delta T(\vec{r}, t) \quad (21)$$

wobei a die Temperaturleitfähigkeit der Flüssigkeit darstellt. Führt man die räumliche Fouriertransformation für $\delta T(\vec{r}, t)$ durch,

$$\delta T(\vec{q}, t) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(\vec{q} \cdot \vec{r}) \delta T(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (22)$$

so transformiert sich die Fourier'sche Wärmeleitgleichung in ihre Fourierkomponenten

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta T(\vec{q}, t) = -a q^2 \delta T(\vec{q}, t) \quad (23)$$

mit der Lösung für die q -te Fourierkomponente von $\delta T(\vec{r}, t)$:

$$\delta T(\vec{q}, t) = \delta T(\vec{q}, 0) \exp(-a q^2 t) \quad (24)$$

Damit folgt für die Korrelationsfunktion der Temperaturfluktuationen eine fallende Exponentialfunktion:

$$< \delta T^*(\vec{q}, t) \delta T(\vec{q}, t + \tau) > = < \delta T(\vec{q}, t) >^2 \exp(-a q^2 \tau) \quad (25)$$

Mit den Gleichungen (20) und (25) ergibt sich im Falle der Rayleigh-Streuung in Flüssigkeiten die Korrelationsfunktion des gestreuten elektrischen Feldes zu:

$$\Gamma_{E_S}(\tau) = \langle E_S^*(t) E_S(t+\tau) \rangle \sim \exp(-aq^2 \tau) \quad (26)$$

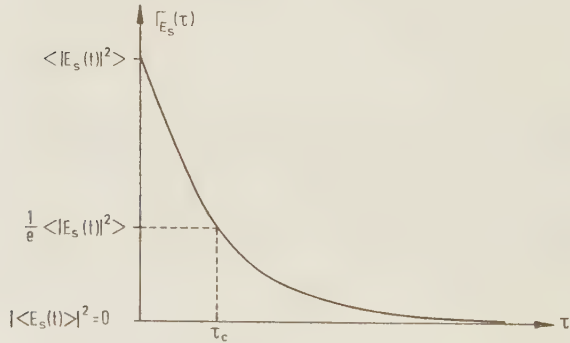


Abb. 5: Korrelationsfunktion $\Gamma_{E_S}(\tau) = \langle E_S^*(t) E_S(t+\tau) \rangle$ des gestreuten elektrischen Feldes $E_S^S(t)$ bei Lichtstreuung aufgrund spontaner statistischer Temperaturfluktuationen in der Probe

Wie in Abb.5 dargestellt ist, fällt sie dabei von ihrem Anfangswert $\langle |E_S(t)|^2 \rangle$ (für $\tau=0$ ist $\langle E_S^*(t) E_S(t+\tau) \rangle = \langle E_S^*(t) E_S(t) \rangle = \langle |E_S(t)|^2 \rangle$) zum Endwert $|\langle E_S(t) \rangle|^2$ (für $\tau \rightarrow \infty$ sind $E_S(t)$ und $E_S(t+\tau)$ statistisch unabhängig voneinander, so daß $\langle E_S^*(t) E_S(t+\tau) \rangle = \langle E_S^*(t) \rangle \langle E_S(t+\tau) \rangle = |\langle E_S(t) \rangle|^2$ mit der Identität der Mittelwerte $\langle E_S(t) \rangle$ und $\langle E_S(t+\tau) \rangle$):

$$\Gamma_{E_S}(\tau) = |\langle E_S(t) \rangle|^2 + [\langle |E_S(t)|^2 \rangle - |\langle E_S(t) \rangle|^2] \exp(-aq^2 \tau) \quad (26.a)$$

Da die Feldstärke $E_S(t)$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit positive und negative Werte annimmt, ist die mittlere Feldstärke $\langle E_S(t) \rangle$ und damit auch $|\langle E_S(t) \rangle|^2$ null.

$$\Gamma_{E_S}(\tau) = \langle |E_S(t)|^2 \rangle \exp(-aq^2 \tau) \quad (26.b)$$

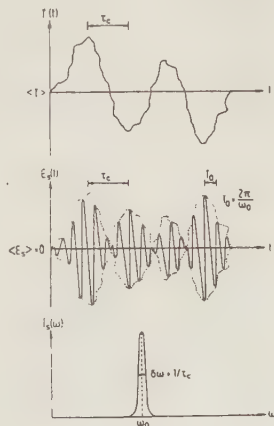
$\langle |E_s(t)|^2 \rangle$ ist die mittlere Intensität $\langle I_s \rangle$ der Streulichtstrahlung und damit positiv. Diese Definition der Intensität ist in diesem Zusammenhang üblich, während physikalisch exakt nur eine Proportionalität zwischen der Intensität und dem Quadrat der Feldstärke besteht mit dem Proportionalitätsfaktor $(\epsilon\epsilon_0/\mu\mu_0)^{1/2}$. Die Zeit, nach der die Korrelationsfunktion des elektrischen Feldes auf $1/e$ ihres Anfangswertes $\Gamma_E(0) = \langle |E_s(t)|^2 \rangle$ abgefallen ist ("1/e-Abfallszeit"), nennt man die Korrelationszeit τ_c , aus der sich nach

$$\tau_c = (aq^2)^{-1} \quad (27)$$

die Temperaturleitfähigkeit a der Untersuchungsflüssigkeit bestimmen läßt. Bis zu einer Zeit $t+\tau_c$ weiß die Feldstärke sozusagen noch etwas von ihrem Wert zum Zeitpunkt t . $E_s(t)$ und $E_s(t+\tau)$ sind für $\tau \leq \tau_c$ miteinander korreliert. Für $\tau > \tau_c$ werden die Feldstärken $E_s(t)$ und $E_s(t+\tau)$ immer unabhängiger voneinander. $E_s(t+\tau)$ "vergißt" mehr und mehr die Vorgeschichte zur Zeit t .

Die Zeit, in der die Fluktuationen der Temperatur, die sich der gestreuten Strahlung über die Dichtefluktuationen mitteilen, im statistischen Mittel ablaufen, ist identisch mit der Korrelationszeit τ_c der Korrelationsfunktion des gestreuten elektrischen Feldes und wird als charakteristische Zeit der Fluktuationen bezeichnet (s. Abb.6).

Abb. 6: Statistische Fluktuationen $\delta T(t)$ der Probestemperatur T mit der Charakteristischen Zeit τ_c führen zu ebensolchen Fluktuationen der gestreuten Feldstärke $E_s(t)$ und damit zu einer verbreiterten Rayleigh-Linie im Spektrum mit der Halbwertsbreite $\delta\omega = 1/\tau_c$



Die spektrale Dichte $I_s(\omega)$ (das Spektrum) des Rayleigh-Streulichtes, eine in der optischen Spektroskopie gebräuchliche Größe, ergibt sich nach dem Wiener-Khintchine-Theorem [84,85] über eine Fouriertransformation von $\Gamma_{E_s}(\tau)$

$$I_s(\omega) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_{E_s}(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau \quad (28)$$

Die Halbwertsbreite der Rayleigh-Linie, deren mittlere Frequenz nach Gl.(28) identisch mit der Frequenz der einfallenden Lichtwelle ist, erhält man aus der Korrelationszeit τ_c , s. z.B. [74]:

$$\delta\omega = \tau_c^{-1} \quad (29)$$

3.2.2. Korrelationsfunktion der Streulicht-Intensität

Die Feldstärke elektromagnetischer Wellen läßt sich experimentell nicht direkt bestimmen. Die einzig meßbare Größe ist die Intensität der Welle, also das Quadrat der Feldstärke. Damit ist es auch nicht möglich, die Korrelationsfunktion der Feldstärke der Streulichtstrahlung $\Gamma_{E_s}(\tau)$ direkt zu messen. Die Korrelationsfunktion der Streulicht-Intensität I_s , die wie die elektrische Feldstärke ebenfalls zeitlich fluktuiert - wegen $I_s = |E_s|^2$ aber im Falle statistischer Fluktuationen mit der halben charakteristischen Zeit $\tau_c/2$ - ist dem Experiment direkt zugänglich. Sie wird im Unterschied zur Feld-Korrelationsfunktion als Intensitäts-Korrelationsfunktion bezeichnet und ist definiert als:

$$\Gamma_{I_s}(\tau) = \langle I_s(t) I_s(t+\tau) \rangle = \langle |E_s(t)|^2 |E_s(t+\tau)|^2 \rangle \quad (30)$$

Im Falle statistischer Fluktuationen der elektrischen Feldstärke läßt sich $\Gamma_{E_s}(\tau)$ unter der Voraussetzung eines Gaußschen Strahlungsfeldes aus der gemessenen Funktion $\Gamma_{I_s}(\tau)$ berechnen. Ein Gaußsches Strahlungsfeld liegt dann vor, wenn der Real- und Imaginärteil U und V

des komplex dargestellten statistisch fluktuierenden Feldes $E_s(t) = U(t) + iV(t)$ einer Gauß-Verteilung gehorchen.

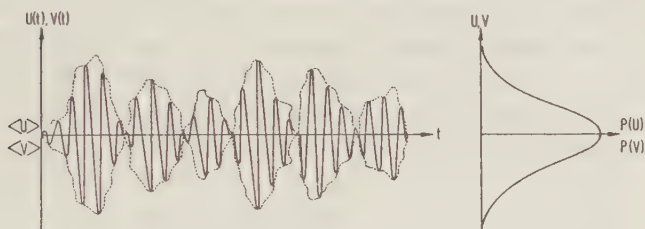


Abb. 7: Real- bzw. Imaginärteil U bzw. V des statistisch fluktuierenden elektrischen Feldes $E_s(t)$ und zugehörige Verteilungsfunktion $P(U)$ bzw. $P(V)$ (Gauß-Verteilung) im Falle eines Gaußschen Strahlungsfeldes

Nach der Siegert-Relation besteht dann (abgesehen von den Signalkontrast beeinflussenden Parametern, wobei unter Signal der zeitabhängige Term der Korrelationsfunktion zu verstehen ist) folgender Zusammenhang [86]:

$$\Gamma_{I_s}(\tau) = |\Gamma_{E_s}(0)|^2 + |\Gamma_{E_s}(\tau)|^2 \quad (31)$$

In vielen Anwendungsfällen, so z.B. auch bei der Rayleigh-Streuung in Flüssigkeiten aufgrund von Temperaturfluktuationen, ist die Voraussetzung eines Gaußschen Strahlungsfeldes erfüllt. Man erhält eine mit der halben Korrelationszeit abfallende Intensitäts-Korrelationsfunktion mit einem konstanten Untergrund $|\Gamma_{E_s}(0)|^2$,

$$\Gamma_{I_s}(\tau) = \langle |E_s(t)|^2 \rangle^2 + \langle |E_s(t)|^2 \rangle^2 \exp(-2\tau/\tau_c) \quad (32)$$

$$= \langle I_s \rangle^2 + \langle I_s \rangle^2 \exp(-2\tau/\tau_c) \quad (32.a)$$

wobei die mittlere Intensität $\langle I_s \rangle$ durch $\langle |E_s(t)|^2 \rangle$ gegeben ist.

Die oben beschriebene Art der Streulichtregistrierung ist die Homodyn-Methode. Bei dieser Methode wird mit Photomultipliern (PMTs) nur die

Intensität des von der Probe gestreuten Lichtes gemessen und anschließend korreliert. Aus experimentellen Gründen, auf die in Kap.4.1. näher eingegangen wird, ist es notwendig, statt der Homodyn- die Heterodyn-Methode zu verwenden. Bei dieser Methode wird dem aus der Probe stammenden Streulicht vor der Registrierung durch die PMTs zusätzliches ursprüngliches Laserlicht (Referenzlicht), welches mit dem Streulicht interferenzfähig ist, überlagert. Mit der Intensität I_0 des Referenzlichtes ergibt sich für das gesamte von den PMTs registrierte Licht (s. z.B. [87]):

$$\Gamma_I(\tau) = (I_0 + \langle I_s \rangle)^2 + 2k_1 I_0 \langle I_s \rangle \exp(-\tau/\tau_c) + k_2 \langle I_s \rangle^2 \exp(-2\tau/\tau_c) \quad (33)$$

Gl.(33) ist im Unterschied zu Gl.(32.a) auch dann gültig, wenn das gestreute elektrische Feld kein Gaußsches Feld ist (s. z.B. [88]). Der erste Term in Gl.(33) stellt einen konstanten Untergrund, der zweite den Heterodyn- und der dritte den Homodyn-Term dar. Die den Signalkontrast verringernden Konstanten k_1 und k_2 hängen von den räumlichen und zeitlichen Kohärenzbedingungen bei der Registrierung der Lichtintensität, vom "cliplevel" des hier zur Korrelation verwendeten geklippten Korrelators sowie von der Parallelität der Phasenflächen des Streu- und Referenzlichtes ab, (s. Kap.7.2.1.2.). Der Untergrund $(I_0 + \langle I_s \rangle)^2$ wird auch kohärenter Untergrund genannt, da er aus der kohärenten Überlagerung des Streu- und Referenzlichtes resultiert. Ein vorhandener inkohärenter Anteil zum Untergrund, der sich dem kohärenten Teil additiv überlagert und z.B. als Folge der Raman- und Brillouin-Streuung auftritt (vgl. Kap.7.2.1.2.), sowie weitere aus der Brillouin-Streuung resultierende zeitabhängige Terme (vgl. Kap.7.2.1.3.) sind in Gl.(33) nicht aufgeführt. Für den Fall, daß die Intensität des Referenzlichtes viel größer als die mittlere Intensität des Streulichtes ist ($I_0 \gg \langle I_s \rangle$), ist die Intensitäts-Korrelationsfunktion $\Gamma_I(\tau)$ proportional zur Feld-Korrelationsfunktion des Streulichtes $\Gamma_E(\tau)$, d.h. man erhält als Ergebnis eine einfache Exponentialfunktion mit einem konstanten Untergrund. Aus deren charakteristischer $1/e$ -Abfallszeit läßt sich bei bekanntem Betrag des Streuvektors $\vec{q}$ nach Gl.(27) die Temperaturleitfähigkeit a der Untersuchungsflüssigkeit bestimmen.

3.2.3. Korrelationsfunktion der Photoelektronen-Pulse

Eigentlich wird in einem Experiment nicht die Intensitäts-Korrelationsfunktion $\Gamma_I(\tau)$, sondern die Korrelationsfunktion von Photoelektronen-Pulsen $\Gamma_n(\tau)$ gemessen. Jedes Photon, das auf die Kathode eines Photomultipliers fällt, löst mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ein Elektron aus. Dieses Elektron wird durch eine Gleichspannung in Richtung auf eine Dynode beschleunigt und setzt dort beim Auftreffen weitere Elektronen frei. Dieser Prozeß wiederholt sich einige Male, so daß am Ende einer Dynodenkette eine größere Anzahl von Elektronen auf eine nachfolgende Anode trifft und dort einen elektrischen Puls erzeugt, den man messen kann. Nicht jedes auf die Kathode auftreffende Photon löst jedoch ein Elektron aus. Im Mittel hat nur ein bestimmter Teil der auftreffenden Photonen, der durch die Quantenausbeute Q des Photomultipliers gegeben ist, einen Photoelektronen-Puls an der Anode zur Folge. Zählt man die Photoelektronen-Pulse während einer Zeit $\Delta\tau$ ("sample-time"), erhält man eine mittlere Anzahl

$$\langle n \rangle = \hat{Q}\hat{I}\Delta\tau \quad (34)$$

wobei $\hat{I}$ die Intensität der vom Photomultiplier in der Zeit $\Delta\tau$ registrierten Lichtstrahlung ist. Die während des Zeitintervalls $\Delta\tau$ zur Zeit t gemessene wirkliche Anzahl von Photoelektronen-Pulsen $n(t, \Delta\tau)$ ergibt sich statistisch nach der Poisson-Verteilung um den Mittelwert $\langle n \rangle$ [89]. Die Wahrscheinlichkeit $P(n, \Delta\tau)$, n Photoelektronen-Pulse während des Zeitintervalls $\Delta\tau$ zu messen, ist [89]

$$P(n, \Delta\tau) = \frac{(\hat{Q}\hat{I}\Delta\tau)^n}{n!} \exp(-\hat{Q}\hat{I}\Delta\tau) \quad (35)$$

Es läßt sich leicht durch Einsetzen von Gl.(34) und Gl.(35) in Gl.(30) zeigen, daß die Intensitäts-Korrelationsfunktion $\Gamma_I(\tau)$, trotz der zusätzlichen Poisson-Statistik bei der Auslösung von Elektronen aus der Kathode durch das Auftreffen von Photonen, bis auf den Anfangswert bei $\tau=0$ im Falle der Autokorrelation proportional ist zur Korrelationsfunktion der Photoelektronen-Pulse:

$$\Gamma_n(\tau) = \langle n(t)n(t+\tau) \rangle = Q^2 \Delta \tau^2 \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = Q^2 \Delta \tau^2 \Gamma_I(\tau) \quad (36)$$

Der zeitliche Mittelwert $\langle n(t)n(t+\tau) \rangle$ wird auch repräsentiert durch die Summe über unendlich viele Produkte $n(t)n(t+\tau)$ [77]:

$$\Gamma_n(\tau) = \langle n(t)n(t+\tau) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_N n(t)n(t+\tau) \quad (37)$$

Für statistisch fluktuierende Feldstärken und damit Intensitäten der Streustrahlung gilt unter Voraussetzung der Stationarität weiterhin:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_N n(t)n(t+\tau) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_N n(t)n(t-\tau) \quad (38)$$

4. Versuchsaufbau

4.1. Gesamtbeschreibung des Aufbaus

Abb.8 zeigt schematisch den benutzten Versuchsaufbau und den zu erwartenden Strahlengang.

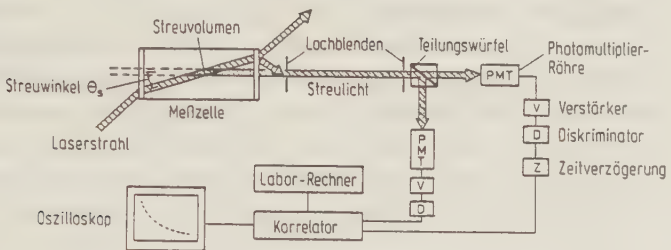


Abb. 8: Prinzipskizze des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit transparenter Flüssigkeiten über die Rayleigh-Streuung mit Hilfe der Photonenkorrelations-spektroskopie

Quasi-monochromatische Strahlung ($\lambda_0 = 488 \text{ nm}$) eines Argon-Ionen Lasers (Lexel 95-4) mit einer Leistung von etwa 300 mW fällt auf das vordere Fenster einer mit der Untersuchungsflüssigkeit gefüllten Meßzelle, die mit einer Apparatur zur Temperatur- und Druckvariation verbunden ist (in Abb.8 nicht dargestellt). Die Lichtstrahlung wird in die Flüssigkeit hineingebrochen und tritt am Austrittsfenster der Meßzelle unter erneuter Brechung wieder aus. In der Flüssigkeit entsteht Rayleigh-Streulicht, hervorgerufen durch statistische Fluktuationen der Temperatur T der Flüssigkeit. Der Winkel zwischen dem Laserstrahl und dem in der Flüssigkeit gestreuten Licht bildet den Streuwinkel θ_s . Bei der Messung der Temperaturleitfähigkeit liegt dieser Winkel i.a. zwischen 3 und 5° . Diese kleinen Streuwinkel sind notwendig, damit die Zeitkonstante der Korrelationsfunktion (Korrelationszeit τ_c) mit einer Größenordnung für die

Temperaturleitfähigkeit von $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ noch gut elektronisch - im unteren Mikrosekundenbereich - erfaßt werden kann (vgl. Gl.(12) u. Gl.(27)). Die Beobachtungsrichtung und das Streuvolumen, aus dem gestreutes Licht erfaßt wird, wird durch zwei Lochblenden festgelegt; diese bestimmen somit auch, inwieweit das Streulicht räumlich kohärent registriert wird.

Im Unterschied zu den meisten anderen Versuchsständen zur spektroskopischen Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten (vgl. z.B. [11,18,19,71]) erfolgt hier die Streulichtregistrierung senkrecht zum Austrittsfenster der mit ebenen, und parallelen Fenstern versehenen Meßzelle. Damit wird erreicht, daß für kleine Streuwinkel in die Bestimmungsgleichung für den Streuvektor (Gl.(12)) lediglich der relativ einfach bestimmbare äußere Einstrahlwinkel θ_e eingesetzt werden kann anstelle des tatsächlichen Streuwinkels θ_s (s. Abb.9):

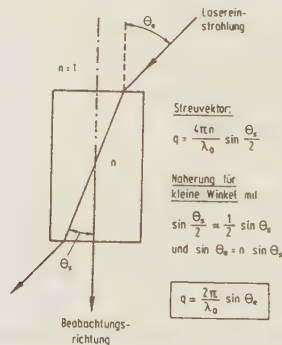


Abb. 9: Strahlengang des in die Probe einfallenden Laserlichtes: Näherung für den Streuvektorbetrag q und Zusammenhang mit dem Einstrahlwinkel θ_e

$$q \approx \frac{2\pi}{\lambda_0} \sin \theta_e \quad (39)$$

Diese Näherung, die auf der mathematischen Identität von $(1/2)\sin \theta_s = \sin(\theta_s/2)\cos(\theta_s/2)$ basiert, wobei für kleine Winkel $\cos(\theta_s/2) \approx 1$ gilt,

besitzt weiterhin den Vorteil, daß der Brechungsindex n der Untersuchungsflüssigkeit nicht bekannt sein muß, dessen Messung bei hohen Temperaturen und Drucken Schwierigkeiten bereiten könnte. Der aufgrund der Anwendung von Gl.(39) verursachte Fehler bei der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit wird in Kap.7.1. diskutiert.

Nach Strahlteilung mit einem Teilungswürfel wird die Intensität des Streulichtes mit zwei Photomultipliern (PMTs) gemessen. Prinzipiell genügt ein PMT. Der Grund für die Nutzung von zwei hier symmetrisch angeordneten PMTs liegt in der Reduzierung von störenden Selbstkorrelationen des Detektorsystems bei Anwendung von Kreuzkorrelation anstatt Autokorrelation (s. Kap.7.2.1.1.). Neben dem Streulicht aus der Flüssigkeit empfangen die PMTs zusätzliches Licht, das an Fehlern und Oberflächenrauigkeiten der Meßzellenfenster gestreutes ursprüngliches Laserlicht darstellt (Referenzlicht), welches über Beugung an den Lochblenden auf die PMTs fällt. In Abb.8 ist nur das vom hinteren Fenster herrührende Referenzlicht dargestellt. Die PMTs messen also die Intensität des Streulichtes überlagert vom Referenzlicht, wobei die Intensität des Referenzlichtes um so größer wird, je kleiner der Streuwinkel θ_s ist. Bei den hier notwendigerweise vorliegenden kleinen Winkeln ist die Referenzlicht-Intensität im Verhältnis zur Streulicht-Intensität so groß, daß nur nach der Heterodyn-Methode gemessen werden kann. Die Homodyn-Methode findet hauptsächlich dann Anwendung, wenn (Gaußsches Strahlungsfeld vorausgesetzt) bei großen Streuwinkeln ($\theta_s \geq 10^\circ$) gemessen werden kann und/oder die Streulicht-Intensität besonders groß ist, wie z.B. bei der Diffusion von Makroteilchen in Flüssigkeiten oder auch bei der Rayleigh-Streuung in der Nähe des kritischen Punktes einer Flüssigkeit.

Die elektrischen Ausgangspulse der beiden PMTs, deren mittlere Anzahl nach Gl.(34) der auftreffenden Lichtintensität proportional ist, werden über Verstärker und Diskriminatoren einem digitalen Korrelator (Malvern K7023 mit 96 Kanälen) zugeführt, der die Pulsfolgen der PMTs kreuzkorreliert. Die so gewonnene Korrelationsfunktion wird auf einem Oszilloskop dargestellt und parallel einem Laborrechner zur Auswertung zugeführt. Um den Anfang der Korrelationsfunktion ($\Gamma_n(0)$) mitmessen zu können, was bei käuflich zu erwerbenden Korrelatoren normalerweise

nicht möglich ist, ist in einen der beiden Korrelatorzweige eine zusätzliche Zeitverzögerung eingebaut (vgl. Kap.4.3.).

4.2. Optischer Aufbau und dessen Justierung

Als Präzisierung des optischen Teils von Abb.8 ist in Abb.10 der optische Aufbau mit allen seinen einzelnen Bauteilen gezeigt (nicht dargestellt ist die Brechung des Laserstrahls an den Meßzellenfenstern).

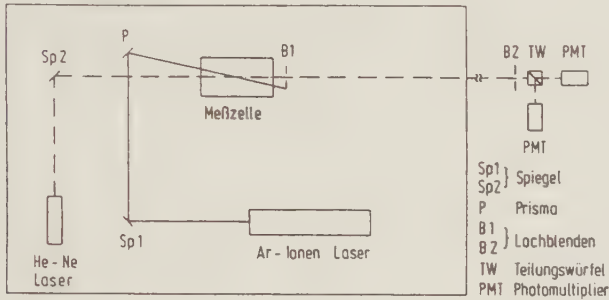


Abb. 10: Optischer Teil des Versuchsaufbaus

Bis auf die PMTs befinden sich alle optischen Komponenten auf einer 1,5 X 1m großen Arbeitsplatte aus Aluminium, die aus Stabilitätsgründen mit einer wesentlich dickeren Betonplatte verbunden ist und aus Gründen der Schwingungsisolierung auf pneumatischen Rollbalg-Isolatoren aufliegt.

4.2.1. Laser- und Einstrahloptik

Als Anregungslichtquelle für die Rayleigh-Streuung dient ein 4W Ar-Ionen Laser der Firma Lexel. Eine Fokussierung des Laserstrahls in die Meßzelle erweist sich als nicht vorteilhaft, da dadurch zum einen die Justierung des optischen Aufbaus erschwert wird, zum anderen die erhöhte Streulicht-Intensität wegen der notwendig begrenzten Zählrate der PMT-Pulse bei gleichzeitig gefordertem vernachlässigbarem Homodyn-Anteil der Korrelationsfunktion (vgl. Kap.7.2.1.2.) nicht

genutzt werden kann.

Um eine wesentliche Bedingung der Heterodyn-Methode, nämlich die Interferenzfähigkeit des an den Meßzellenfenstern entstehenden Referenzlichtes mit dem Streulicht aus der Flüssigkeit, zu gewährleisten, muß die Kohärenzlänge des Laserlichtes viel größer sein als der Abstand zwischen der Mitte der Meßzelle, die in etwa der Quelle des Streulichtes entspricht (Streuvolumen), und der Position der Blende B1, an der es zu der Überlagerung von Streulicht und Referenzlicht kommt. Da dieser Abstand bei den verwendeten Meßzellen bis zu 0,15 m betragen kann, die Kohärenzlänge des Laserlichtes im "multimode"-Betrieb aber nur 0,06 m entsprechend einer Bandbreite des longitudinalen Modenspektrums von 5 GHz beträgt, wird der Laser im "singlemode" betrieben. Dies wird durch den Einbau eines temperaturstabilisierten Etalons in den Laserresonator erreicht, wodurch aus dem Vielmoden-Spektrum des Laserlichtes eine einzelne longitudinale Mode herausgefiltert wird. Deren Linienbreite ist lt. Hersteller kleiner als 20 MHz [90], woraus eine Kohärenzlänge von größer als 15 m resultiert.

Der Laser ist zur bestmöglichen Nutzung des verfügbaren Platzangebotes derart auf der Arbeitsplatte montiert, daß der Laserstrahl vor dem Eintritt in die Meßzelle zweimal umgelenkt werden muß. Die erste Umlenkung geschieht dabei durch einen justierbaren planparallelen Spiegel (Sp1), die zweite durch ein auf einen Goniometerkopf aufgeklebtes Prisma (P). Mit beiden Elementen wird die Feinjustierung des Laserstrahls vorgenommen.

4.2.2. Registrieroptik

Aufgabe der Registrieroptik ist es, ein möglichst großes Signal/Rausch-Verhältnis des von den PMTs erfaßten Lichtes zu erhalten. Unter Signal ist in diesem Zusammenhang der Heterodyn-Term in Gl.(33) zu verstehen, während das Rauschen aus der Poisson- Statistik bei der Auslösung von Elektronen aus der Photokathode der PMTs resultiert.

Das Signal/Rausch-Verhältnis wird - neben anderen experimentellen Parametern - durch die räumlichen Kohärenzbedingungen bei der Erfassung des Lichtes beeinflusst und aufgrund dieser Beeinflussung maximal, wenn der Faktor der räumlichen Kohärenz

$$\alpha_c = \frac{\pi^2}{16} \left(\frac{\phi_1 \phi_2}{\lambda d} \right)^2 \quad (40)$$

eins beträgt (vgl. z.B. [91]). ϕ_1 und ϕ_2 sind die Durchmesser der Lochblenden B1 und B2, die den Abstand d voneinander haben und sich direkt hinter der Meßzelle bzw. vor den PMTs befinden. Da neben den Messungen der Temperaturleitfähigkeit über die Rayleigh-Streuung auch Experimente zur Brillouin-Streuung durchgeführt wurden (vgl. Kap.7.2.1.3.), für die die Durchmesser der Blenden möglichst groß gewählt werden sollten (s. z.B. [92]), wurden ϕ_1 und ϕ_2 zu je 1,7 mm bestimmt. Um damit einen Faktor der räumlichen Kohärenz nahe bei eins zu erhalten, ist ein Abstand zwischen den Blenden von $d = 4,8$ m gewählt worden (in diesem Fall ergibt sich α_c zu 0,94). Mit einer Verkleinerung der Blendendurchmesser läßt sich auch deren Abstand d verringern, so daß im Falle der experimentellen Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten über die Rayleigh-Streuung die PMTs auch auf die Arbeitsplatte montiert werden könnten. Die PMTs und der Teilungswürfel TW befinden sich zur Reduzierung von auf die PMTs auftreffenden Falschlichtes in einer innen schwarz lackierten Kammer.

4.2.3. Justierung des optischen Aufbaus

Der Strahl eines Justierlasers (0,5 mW He-Ne Laser der Fa. Spectra Physics) legt die optische Achse des Versuchsaufbaus fest. Für die genaue Messung des Einstrahlwinkels θ_e ist es notwendig, die mit der Untersuchungsflüssigkeit gefüllte Meßzelle derart in den Strahlengang zu justieren, daß der Teil des Laserstrahls, der am vorderen Meßzellenfenster (dem Justierlaser zugewandten Fenster) reflektiert wird, in sich selbst zurückgeworfen wird (ein mit dem bloßen Auge

deutlich sichtbarer Reflex entsteht wegen des großen Unterschiedes der Brechungsindices von Luft und Glas nur an den äußeren Fensterflächen). Dazu ist die Meßzelle auf einem Drehtisch mit Winkelskala montiert und außerdem in horizontaler und vertikaler Richtung verkipptbar. Die Meßzellenfenster sind i.a. nicht exakt parallel zueinander (z.B. bedingt durch leichtes Verkannten beim Einbau), so daß an beiden Fenstern Reflexe in leicht verschiedenen Richtungen entstehen. Da mit dem bloßen Auge nicht festzustellen ist, welcher Reflex von welchem Fenster stammt, ist eine Zuordnung des in sich selbst reflektierten Teilstrahls nicht ohne weiteres möglich.

Diese Zuordnung läßt sich aber folgendermaßen erreichen: Die Meßzelle wird so in den Justierlaser-Strahlengang gedreht, daß einer der beiden Reflexe in sich selbst zurückgeworfen wird. Dann gibt es zwei Möglichkeiten:

- a) Dieser Reflex stammt vom vorderen Fenster. In diesem Fall ist der Abstand des so reflektierten Strahls und des vom hinteren Fenster stammenden an einem Punkt nahe vor der Meßzelle recht groß (s. Abb.11a).
- b) Der in sich selbst reflektierte Strahl stammt vom hinteren Meßzellenfenster. Der Abstand dieses Strahls und des vom vorderen Fenster stammenden ist recht klein (s. Abb.11b).

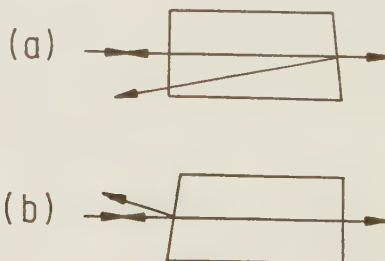


Abb. 11: Justierlaser-Strahlengang in der Meßzelle. Der Laserstrahl wird am vorderen (a) bzw. am hinteren Meßzellenfenster (b) in sich selbst zurückreflektiert.

Anhand des bei beiden Meßzellenkonfigurationen verschieden großen

Abstandes der zwei reflektierten Teilstrahlen läßt sich nun entscheiden, welcher Reflex zu welchem Fenster gehört. Bei den obigen Betrachtungen brauchen Brechungen des Lichtes an den Grenzflächen Luft/Glas nicht berücksichtigt zu werden, da dadurch der Unterschied in den Abständen der Teilstrahlen nur größer werden kann.

Nach der korrekten Justierung der Meßzelle werden die Lochblenden B1 und B2 derart in den Strahlengang des Justierlasers plaziert, daß der Laserstrahl beide Blenden mittig trifft. Würde die Meßzelle erst nach dem Anbringen der Blenden einjustiert werden, bliebe die durch die Brechung am hinteren Meßzellenfenster hervorgerufene Strahlversetzung unberücksichtigt, so daß in diesem Fall die Justierung nicht korrekt wäre.

Nach dem Anbringen des Teilungswürfels wird der Strahl des Ar-Ionen Lasers justiert. Unter einem bestimmten Einstrahlwinkel θ_e wird dieser mit dem Spiegel Spl und dem Prisma P so gelenkt, daß er sich etwa in der Mitte der Meßzelle mit dem Strahl des He-Ne Lasers schneidet, was sich an den Durchstoßpunkten beider Laserstrahlen an den Meßzellenfenstern kontrollieren läßt. Zur gezielten Änderung des Verhältnisses Referenzlicht/Streulicht und damit des Heterodyn- Anteils der Korrelationsfunktion kann der Schnittpunkt in der Meßzelle entlang der optischen Achse und damit die Entfernung der Durchstoßpunkte des Ar-Ionen Laserstrahls von dieser Achse durch zu der Achse senkrecht Verschieben des Prismas geändert werden (der Anteil des Referenzlichtes wird im Verhältnis zum Streulicht um so größer, um so näher der Durchstoßpunkt des Laserstrahls an der optischen Achse liegt).

Abschließend werden die PMTs justiert, indem diese - zum Schutz der Photokathoden bei ausgeschaltetem He-Ne Laser - in beiden Richtungen senkrecht zur optischen Achse solange verschoben werden, bis die registrierte Intensität des in der Untersuchungsflüssigkeit und an den Meßzellenfenstern gestreuten Lichtes des Ar-Ionen Lasers ein Maximum erreicht. Kleine Intensitätsunterschiede der beiden PMTs aufgrund leicht verschiedener spektraler Empfindlichkeiten der Photokathoden lassen sich über geringfügige Änderungen der zwischen Kathode und Anode

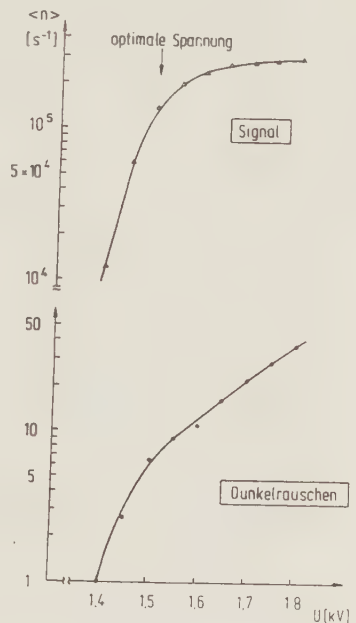
anliegenden Hochspannungen abgleichen.

4.3. Opto-elektronische Signalumsetzung und -weiterverarbeitung

Das optische Lichtsignal wird mit Hilfe von Photomultipliern in ein der Intensität proportionales elektrisches Signal umgewandelt (s. auch Kap.3.2.3.). Wegen der nur sehr kleinen Rayleigh-Streuquerschnitte werden hochempfindliche Photomultiplier benötigt, mit denen sich im "photon-counting"-Betrieb einzelne Photoelektronen nachweisen lassen (s. z.B. [93]).

Die hier eingesetzten PMTs vom Typ EMI 9263/KB100 weisen bei der Laserwellenlänge von 480 nm eine Empfindlichkeit der S20-Photokathode von ca. 180 $\mu\text{A}/\text{Lumen}$ auf.

Abb. 12: Gemessene mittlere Anzahl $\langle n \rangle$ der pro Sekunde ausgelösten Photoelektronen in Abhängigkeit von der anliegenden Photomultiplier-Hochspannung (die obere Kurve ist bei auf die Photokathode auftreffendem Licht einer Wolfram-Glühfadenlampe (Signal), die untere bei Dunkelheit (Dunkelrauschen) entstanden)



Daraus ergibt sich eine Quantenausbeute Q , die das Verhältnis der aus der Kathode ausgelösten Photoelektronen zu den auftreffenden Photonen angibt (s. Kap.3.2.3.), von etwa 0,2. Die zwischen der Photokathode

und der Anode anliegende Hochspannung wurde so eingestellt, daß das Signal/Dunkelrausch-Verhältnis des einzelnen PMT einen möglichst großen Wert annimmt. Das Dunkelrauschen ist von dem auf die Photokathode auftreffenden Licht unabhängig und hat seine Ursache hauptsächlich in der thermisch bedingten Auslösung von Elektronen aus der Kathode (s. z.B. [94]). Abb.12 zeigt für einen PMT die in Vorversuchen bestimmte mittlere Anzahl $\langle n \rangle$ der pro Sekunde ausgelösten Photoelektronen in Abhängigkeit von der anliegenden Hochspannung, wobei die obere Kurve bei auf die Photokathode auftreffendem Licht einer Wolfram-Glühfadenlampe (Signal) und die untere Kurve bei Dunkelheit (Dunkelrauschen) entstanden ist. Wie leicht zu erkennen ist, wird das Dunkelrauschen mit zunehmender Hochspannung größer, während gleichzeitig das Signal langsam in die Sättigung geht. Das Signal/Dunkelrausch-Verhältnis erreicht bei einer Spannung von 1,5 kV ein Maximum. Für den anderen PMT ist die Abhängigkeit der ausgelösten Photoelektronen von der anliegenden Hochspannung die gleiche, nur sind beide Kurven (Signal und Dunkelrauschen) etwas zu höheren Spannungen hin verschoben, so daß in diesem Fall die optimale Hochspannung 1,55 kV beträgt.

Die von der Anode jedes PMT kommenden Pulse werden mit einem im Photomultiplier-Gehäuse (Hersteller: Malvern Instruments) integrierten Verstärker um einen Faktor 20 verstärkt und dann einem ebenfalls im Gehäuse eingebauten Diskriminator zugeführt, der einmal das von den Dynoden des Photomultipliers stammende thermische Rauschen vom Kathoden-Signal "abschneidet" und zum anderen die Pulse für die Weiterverarbeitung mit dem Korrelator in Rechteckpulse mit einer Breite von ca. 30 ns und einer Höhe von etwa -1,2 V umformt.

Die Ausgänge beider Diskriminatoren werden über Koaxialkabel mit den Eingängen eines digitalen geklippten Korrelators (Malvern K7023) verbunden. Dieser besitzt 96 Kanäle, von denen 88 für die Messung der Korrelationsfunktion genutzt werden. 4 Kanäle (verschobene Kanäle) sind so geschaltet, daß sie den Kanälen 344-347 entsprechen und somit ermöglichen, Aussagen über mögliche störende Langzeitkorrelationen zu gewinnen. Die fehlenden 4 Kanäle haben immer den Wert null und dienen nur zur visuellen Trennung (auf dem Oszilloskop) der 88 für die

Messung nutzbaren und der 4 verschobenen Kanäle. Im Rahmen dieser Arbeit ist der Korrelator so geschaltet, daß er die Kreuzkorrelationsfunktion der von beiden Diskriminatoren ausgehenden Pulsfolgen bildet, wobei der i -te Kanal den Wert $\Gamma_n(i\Delta\tau)$ repräsentiert. $\Delta\tau$ ist die Zählzeit ("sample-time"), die am Korrelator von 50 ns bis 1 s in 50 ns-Schritten einstellbar ist. Eine ausführliche Beschreibung der generellen Funktionsweise eines digitalen Korrelators findet sich z.B. bei Hendrix und Leipertz [74]; spezielle Informationen über den geklippten Korrelator lassen sich der Arbeit von Oliver [95] entnehmen.

Käuflich zu erwerbende Korrelatoren messen i.a. den Anfang der Korrelationsfunktion, $\Gamma_n(0)$, nicht mit. Dies gilt speziell auch für den Typ K7023 der Fa. Malvern Instruments. Um diesen Punkt mitaufzunehmen, ist in einen der beiden Korrelatorzweige zusätzlich ein Koaxialkabel eingebaut, das aufgrund der endlichen Laufzeiten der verstärkten und geformten PMT-Pulse durch das Kabel als Zeitverzögerung τ' dient. In diesem Fall beinhalten die Korrelator-Kanäle die Werte $\Gamma_n(i\Delta\tau - \tau')$. Wählt man die Zeitverzögerung entsprechend groß, lassen sich neben $\Gamma_n(0)$ auch noch negative Werte der Korrelationsfunktion bestimmen. Eine Länge des zusätzlich eingebauten Koaxialkabels von 20 m entspricht ungefähr einer Zeitverzögerung von 100 ns. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit einer Zeitverzögerung von 1,2 μ s (entsprechend 240 m Koaxialkabel) gemessen. Da die Pulse am Ende dieser Laufstrecke durch Dämpfung in ihrer Höhe abnehmen und sich außerdem stark verformen, was dazu führt, daß sie vom Korrelator nicht mehr angenommen werden, werden sie vor dem Eingang des Korrelators noch einmal verstärkt und neu geformt. Die Verstärkung geschieht dabei mittels eines 100 MHz-Breitbandverstärkers und die Neuformung mittels eines Pulsgenerators, der durch die gedämpften und verformten Pulse getriggert wird.

4.4. Aufbau und Funktionsweise der Druckapparatur

4.4.1. Gesamtbeschreibung

Eine Übersicht über die Apparatur zur Druckerzeugung und -messung gibt Abb.13.

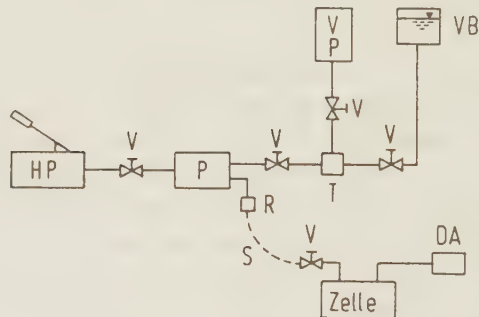


Abb. 13: Schema der Apparatur zur Druckerzeugung und -messung

HP: Hochdruck-Handpumpe, P: Druckpuffer, V: Ventil, VP: Vakuumpumpe, VB: Vorratsbehälter, T: T-Stück, R: Reduzierstück, S: Teflon-Schlauch, DA: Hochpräzisions-Druckaufnehmer

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird über einen Vorratsbehälter (VB) in die Anlage eingefüllt und mit Hilfe einer Hochdruck-Handpumpe (HP) auf den gewünschten Druck gebracht. Um eine Verschmutzung des Meßfluids durch von den Dichtungen der Pumpe abgeriebene Teile (bewegte Dichtungselemente) zu verhindern, wird das Meßfluid über einen Druckpuffer (P) vom Druckmedium (Wasser) getrennt. Damit braucht die Pumpe auch nicht für aggressive Medien ausgelegt sein sowie nach jedem Wechsel der Untersuchungsflüssigkeit zerlegt und gereinigt zu werden. Das Prinzip des Druckpuffers beruht auf der Längenänderung handelsüblicher Metallbälle und der geringen Kompressibilität von

Flüssigkeiten. Durch kleine Volumenverringerungen können in einem abgeschlossenen Flüssigkeitsvolumen hohe Drücke erzeugt werden. Der durch das Druckmedium beaufschlagte Balg dehnt sich solange, bis in beiden Medien gleicher Druck und somit Kräftegleichgewicht besteht. Damit der Druckpuffer den gesamten von der Handpumpe erzeugten Druck auf das Meßfluid übertragen kann, muß die Anlage luftblasenfrei sein. Ferner wird die Streuung des Laserlichtes an den Luftbläschen zu einem weiteren Referenzlichtanteil führen, der so groß werden könnte, daß der damit verbundene kohärente Untergrund das Signal der Korrelationsfunktion völlig überdeckt. Aus diesem Grunde wird der gesamte mit dem Meßfluid zu füllende Teil der Apparatur vor dem Einfüllen der Flüssigkeit mit einer Vakuumpumpe (VP) evakuiert.

Die Meßzelle ist mit dem restlichen Teil der Druckapparatur über einen flexiblen Teflon-Schlauch (S), der mit einem Reduzierstück (R) an die Anlage angeschlossen ist, verbunden. Damit ist die zur Justierung und Winkelmessung notwendige Beweglichkeit der Zelle gegenüber der optischen Achse garantiert. Die Meßzelle läßt sich nach der Druckeinstellung über die Handpumpe mit Hilfe eines Ventils (V) von der restlichen Druckapparatur trennen, so daß kleine Undichtigkeiten im übrigen System keinen Einfluß auf die Konstanz des Meßdruckes in der Zelle haben. Ein Hochpräzisions-Druckaufnehmer (DA) ist mit der Zelle über ein dünnes Stahlröhrchen verbunden und soweit hinter dieser angebracht, daß auf den Einsatz von Hochtemperatur-Druckaufnehmern verzichtet werden kann. Die gesamte Apparatur ist für einen Betriebsdruck von 10 MPa ausgelegt. Darüberhinaus lassen sich die Ventile, das T-Stück (T), das Reduzierstück sowie die Verrohrungen zwischen den einzelnen Bauteilen bis zu 200 MPa einsetzen. Mit der Handpumpe kann ein Druck von maximal 30 MPa erzeugt werden.

4.4.2. Aufbau der Meßzelle

Für die Durchführung der Messungen standen zwei vom Typ her identische Meßzellen zur Verfügung. Ein Schnittbild durch die Zelle zeigt Abb.14. Sie besteht aus einem Edelstahlzylinder (1) - Werkstoff 1.4571 -, der

in der Mitte eine axiale Bohrung (2) zur Aufnahme der Flüssigkeit aufweist. Die Maße der Bohrung sind für beide Meßzellen unterschiedlich; bei der Zelle 1 beträgt die Länge 30 mm und der Durchmesser 10 mm, bei der Zelle 2 entsprechend 90 mm und 16 mm.

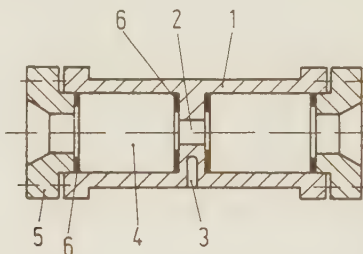


Abb. 14: Meßzelle

1: Edelstahlzylinder, 2: Bohrung zur Aufnahme der Flüssigkeit, 3: Bohrung zur Aufnahme eines Pt-Temperaturfühlers, 4: Fenster, 5: Befestigungsring, 6: Flachdichtung aus PTFE/Kohle

Die Zuführung von der Druckapparatur (Verbindung Zelle-Ventil) und die Verbindung zum Druckaufnehmer - in beiden Fällen Stahlröhrchen mit einem Durchmesser von 2 mm - sind in Abb.14 nicht dargestellt. Gezeigt ist lediglich die im Durchmesser 3,3 mm betragende Bohrung zur Aufnahme eines Temperaturfühlers (3). Das Meßvolumen ist gegen die Umgebung mit Fenstern aus optischem Spezialglas (4) abgeschlossen. Diese werden durch je einen Befestigungsring (5) mit einem lichten Durchmesser von 18 mm gegen die Flachdichtung (6) aus PTFE/Kohle gepreßt. Um zu verhindern, daß beim Anziehen des Befestigungsringes die Glaskörper beschädigt werden, sind zwischen den Ringen und den Fenstern ebenfalls PTFE/Kohle-Flachdichtungen angebracht. Detaillierte Konstruktionszeichnungen der hier verwendeten Meßzellen finden sich in [96].

Beim Übergang des Laserstrahls von der Flüssigkeit zum Fenster und vom Fenster zur Umgebungsluft entsteht diffuses Streulicht, das beim Übergang Fenster-Luft wegen des dort vorliegenden großen Unterschiedes der Brechungsindices besonders intensiv ist und als Referenzlicht für

das Heterodyn-Verfahren dient. Ist die Intensität des Referenzlichtes jedoch zu hoch, wird der kohärente Untergrund der Korrelationsfunktion im Verhältnis zu ihrem Heterodyn-Signal zu groß, so daß das Signal/Rausch-Verhältnis aufgrund der Poisson-Statistik des Untergrundes sehr klein und damit die Meßzeit sehr lang wird. Je dicker nun die Meßzellenfenster gewählt werden, desto größer ist bei festem Streu- bzw. Einstrahlwinkel der Abstand des Durchstoßpunktes des Laserstrahls an der Grenzfläche Glas-Luft und desto geringer ist die von den PMTs registrierte Referenzlicht-Intensität. Diese darf jedoch auch nicht zu gering sein, weil dann ein merklicher Homodyn-Anteil der Korrelationsfunktion das Meßergebnis verfälscht (s. Kap.7.2.1.2.). Vormessungen, bei denen die Fenster durch eine Flüssigkeit mit ähnlichem Brechungsindex simuliert wurden, ergaben als guten Kompromiß eine Fensterdicke von 50 mm und einen Durchmesser von 30 mm.

Viele Flüssigkeiten haben einen Brechungsindex, der etwa gleich dem des Meßzellenfensters ist. In diesem Fall ist das an der Grenzfläche Flüssigkeit-Glas entstehende diffuse Streulicht nicht sehr intensiv und trägt daher, trotz der durch das kleine Flüssigkeitsvolumen der Meßzelle 1 bedingten geringen Entfernung des Durchstoßpunktes des Laserstrahls von der optischen Achse, nicht wesentlich zum kohärenten Untergrund bei. Wie die Vormessungen gezeigt haben, würde eine weitere Verkleinerung des Volumens aber auch hier den Untergrund und damit die Meßzeit drastisch erhöhen.

Besteht ein merklicher Unterschied zwischen den Brechungsindices der Fenster und des Meßfluids, ist die Entfernung des Durchstoßpunktes des Laserstrahls von der optischen Achse zu vergrößern. Dies ist nur möglich über eine Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens. Zu Experimenten an derartigen Flüssigkeiten wird Meßzelle 2 eingesetzt.

Es ist noch zu bemerken, daß die Oberflächen der Meßzellenfenster auf $\lambda/10$ poliert wurden, um Störungen der Korrelationsfunktion durch räumliche Schwankungen des Laserstrahls relativ zu den Fenstern zu vermeiden bzw. zu verringern (s. Kap.7.2.2.3.).

4.5. Temperatur- und Druckmessung

Für die Temperaturregelung wird ein PID-Prozeßregler, dessen Heizausgang mit einem um die Meßzelle gewickelten Heizkabel verbunden ist, eingesetzt. Als Istwert-Geber dient ein Pt100-Widerstandsthermometer, das sich in thermischem Kontakt mit dem Heizkabel befindet. Diese Art der elektrischen Regelung ist der Regelung über Thermostaten vorzuziehen, da durch die Umwälzung des Heizfluids Bewegungen in der Meßsubstanz erzeugt werden [97], die zu Schwankungen der registrierten Lichtintensität und damit zu Langzeitkorrelationen führen können.

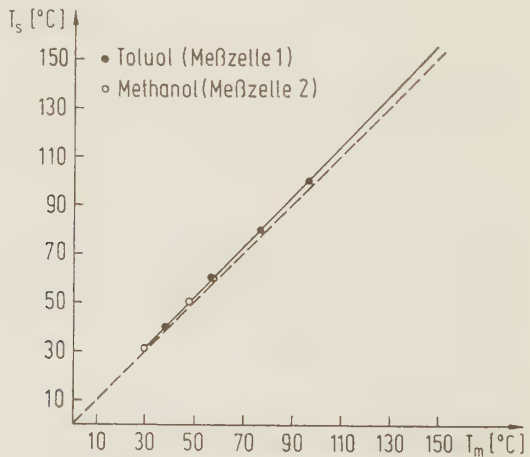


Abb. 15: Aufgenommene Abhängigkeit der Temperatur in der Mitte der Probe T_m von der am Temperaturregler eingestellten Sollwert-Temperatur T_s

Die eigentliche Temperaturmessung erfolgt über ein Ni-Cr-Ni-Thermoelement, dessen lineare Kennlinie über drei Temperaturpunkte, die mit Hilfe eines Thermostaten vorgegeben wurden, geeicht wurde. Um vorhandene Temperaturgradienten in der Meßzelle zu berücksichtigen, wurde vor den eigentlichen optischen Messungen die Temperatur T_m in der Mitte des Flüssigkeitsvolumens, also an der Stelle, an der sich während

der PKS-Messungen das Streuvolumen befindet, gemessen und in Relation zu der am Regler eingestellten Sollwert-Temperatur T_s , die der Temperatur an der äußeren Wand der Meßzelle entspricht, aufgetragen. Abb.15 zeigt diesen Zusammenhang. Die Temperatur in der Flüssigkeitsmitte befindet sich immer unterhalb der Sollwert-Temperatur des Reglers, wobei die Abweichungen zu höheren Temperaturen hin größer werden. Im Rahmen der in dieser Arbeit angestrebten Genauigkeit (s.u.) läßt sich der Zusammenhang von T_m und T_s als linear angeben. Im gleichen Rahmen lassen sich auch keine Unterschiede im Verlauf dieser Kurve in Abhängigkeit von der benutzten Flüssigkeit oder der Meßzelle feststellen.

Die Schwankungen der Temperatur in der Probe werden während der PKS-Messung mit einem weiteren Pt100-Thermometer, das von der Bohrung (3) der Meßzelle aufgenommen wird, bestimmt. Sie reichen von 0,05°C bei Umgebungsbedingungen bis zu 0,13°C bei einer Temperatur von etwa 150°C. Mit einer im gesamten hier untersuchten Temperaturbereich vorliegenden Meßungenauigkeit des Ni-Cr-Ni-Thermoelementes von nicht größer als 0,2°C läßt sich somit eine maximale Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Proben temperatur von kleiner als 0,5°C angeben. Bei einer Änderung der Temperaturleitfähigkeit der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen von etwa 0,2 bis 0,3% pro °C (s. dazu Kap.9) ist diese Genauigkeit völlig ausreichend.

Die Druckmessung erfolgt über einen Absolutdruck-Aufnehmer mit Dehnungsmeßstreifen vom Typ Burster TJE mit einem Meßbereich bis zu 10 MPa. Die Ausgangssignale des Aufnehmers werden mit Hilfe eines Präzisions-Meßverstärkers verstärkt, an dessen Ausgang sich ein dem Druck proportionales Spannungssignal abnehmen läßt (0-10 V $\hat{=}$ 0-10 MPa). Zur Eichung des Druckaufnehmers wird dieser evakuiert und die Ausgangsspannung des Meßverstärkers auf 0 V abgeglichen. Der vom Hersteller angegebene Fehler für Nichtlinearität, Hysteresis und Reproduzierbarkeit beträgt 0,1% vom Maximalwert, so daß eine Meßungenauigkeit von 0,01 MPa vorliegen sollte. Anhand mehrerer Überprüfungen des Nullpunktes über erneutes Evakuieren läßt sich jedoch eine Langzeitdrift feststellen, was bei den Messungen zu einem Fehler von etwa 0,1 MPa führt.

5. Auswahl der untersuchten Flüssigkeiten

Für die geplanten Untersuchungen wurden die folgenden zwei Stoffe ausgewählt:

a) TOLUOL (C_7H_8), das häufig als Eichsubstanz für herkömmliche Verfahren dient und dessen Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit daher vergleichsweise oft gemessen wurde. Somit ist ein Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Meßergebnisse mit Literaturangaben sowie der Literaturangaben untereinander gerade bei dieser Substanz besonders gut möglich. Der Brechungsindex von Toluol beträgt 1,496120 [59] und unterscheidet sich damit bezüglich der hier vorliegenden Problematik der diffusen Streuung von Laserlicht an den Meßzellenfenstern nicht wesentlich vom Index der Fenster (Angabe des Herstellers (Fa. Hellma): $n = 1,522489$), so daß in diesem Fall die Messungen unter Benutzung der Meßzelle 1 durchgeführt werden können.

b) METHANOL (CH_4O) als Vertreter der Substanzen, bei denen der Brechungsindex merklich verschieden ist vom Index der Meßzellenfenster. Methanol nimmt in dieser Hinsicht mit einem Brechungsindex von 1,328820 [59] sogar eine extreme Stellung ein und eignet sich daher besonders gut für den experimentellen Beweis, daß sich auch für Substanzen mit einem vom Index der Fenster recht unterschiedlichen Brechungsindex trotz der damit verbundenen starken Streuung von Laserlicht an den der Flüssigkeit zugewandten Oberflächen der Meßzellenfenster genaue Ergebnisse mit ausreichend hohem Signal/Rausch-Verhältnis (+ kurze Meßzeit) gewinnen lassen. Wegen des relativ kleinen Landau-Placzek-Verhältnisses (Def. s. Kap.7.2.1.2) und der relativ schwachen Dämpfung der neben den Temperaturfluktuationen vorhandenen statistischen Druckfluktuationen in der Flüssigkeit ist Methanol weiterhin eine Substanz mit großer "Brillouin-Störung" (s. dazu Kap.7.2.1.3.).

Die beiden Meßsubstanzen werden von der Firma Fluka AG mit einer Reinheit von besser als 99,5% geliefert. In Tabelle 3 sind einige wichtige physikalische Eigenschaften dieser Substanzen zusammengefaßt.

	Toluol	Methanol	
Brechungsindex n (20°C)	1,496120	1,328820	[59]
Dichte ρ (20°C)	0,866 g/m ³	0,792 g/m ³	[50]
spez. Wärmekapazität c_p (26°C)	1,77 J/gK	2,43 J/gK	[52], [61]
isoth. Kompressibilität χ_T (20°C)	86,79·10 ⁻⁶ bar ⁻¹	113,95·10 ⁻⁶ bar ⁻¹	[61]
Verhältnis $\gamma_{c/v}$ (20°C)	1,420	1,250	[98]
kritische Temperatur T_c	594 K	513 K	[99]
kritischer Druck p_c	4,2 MPa	7,9 MPa	[99]

Tabelle 3: Einige physikalische Eigenschaften von Toluol und Methanol (wenn nicht anders vermerkt ist, sind die einzelnen Größen für einen Druck von 0,1 MPa angegeben)

6. Versuchsdurchführung und -auswertung

6.1. Vorbereitende Maßnahmen und Durchführung der Messungen

Vor Beginn einer neuen Meßreihe wird die Druckapparatur in ihre Einzelteile zerlegt und im Ultraschallbad mit Azeton gereinigt. Nach dem gründlichen Spülen mit destilliertem Wasser und dem Säubern der Meßzellenfenster (ebenfalls mit destilliertem Wasser) wird die Anlage wieder montiert und mit dem Meßfluid gefüllt. Danach erfolgt die Justierung der Meßzelle und der optischen Komponenten, wie in Kap.4.2.3. beschrieben ist.

Die Wahl der am Korrelator einzustellenden Parameter "sample-time" $\Delta\tau$ und "cliplevel" k wird derart getroffen, daß die dadurch beeinflussten statistischen Fehler der Messung möglichst gering werden, vgl. z.B. Degiorgio und Lastovka [100] oder auch Jakeman [101]. Die Bedeutung des "cliplevels" ist z.B. in der Arbeit von Oliver erläutert [95] (vgl. auch Kap.4.3.). Eine optimale Einstellung erhält man, wenn die "sample-time" so gewählt wird, daß die gemessene Korrelationsfunktion einen Bereich von 2 bis 4 mal die Korrelationszeit τ_c überdeckt. Bei einer durchschnittlichen Korrelationszeit von ca. 15 μs ergibt sich mit den 88 zur Verfügung stehenden Korrelator-Kanälen ein optimales $\Delta\tau$ zwischen etwa 0,3 und 0,6 μs . Der Wert des "cliplevels", der von 0 bis 9 in ganzzahligen Schritten einstellbar ist, sollte möglichst identisch mit der mittleren Einzählung pro "sample-time" sein. Bei einer mittleren Anzahl $\langle n \rangle$ der pro Sekunde ausgelösten Photoelektronen von ca. $3 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^5$ (Zählrate der PMT-Pulse) ist k auf den Wert null einzustellen.

Die Zeit, die zur Stabilisierung der Temperatur der Untersuchungsflüssigkeit notwendig ist, beträgt im gesamten untersuchten Temperaturbereich, je nach der am Temperaturregler vorgegebenen Sollwert-Temperatur, ca. 5 bis 30 Minuten. Eine Änderung des Druckes der Flüssigkeit führt sofort zu stabilen Bedingungen.

Nach dem Start der Messung kann das Anwachsen der Korrelationsfunktion am Oszilloskop beobachtet werden. So läßt sich die Zunahme der statistischen Genauigkeit mit fortlaufender Meßdauer verfolgen. Die Abhängigkeit der Meßgenauigkeit von der Dauer der Einzelmessung wird in Kap.8 näher diskutiert. Nach jeder Messung wird der Einstrahlwinkel θ_e bestimmt. Dazu wird die Meßzelle solange um ihre vertikale Achse gedreht, bis der anfangs schräg auf das vordere Meßzellenfenster auftreffende Laserstrahl in sich selbst zurückreflektiert wird (Autokollimation). Der Wert des Winkels ergibt sich dann aus der Differenz der auf der Winkelskala des Drehtisches angezeigten Zahlenwerte vor und nach dem Drehen der Zelle.

6.2. Versuchsauswertung

Im Falle einer idealen Heterodyn-Messung erhält man nach Gl.(33) und Gl.(36) eine einfache Exponentialfunktion mit einem konstanten Untergrund (der konstante Faktor $Q^2 \Delta \tau^2$ aus Gl.(36) wird im Rahmen der weiteren Diskussion nicht mehr beachtet, da er die experimentell bestimmbaren Größen, Korrelationszeit τ_c und Kontrast K (s. Gl.(42)), nicht beeinflusst):

$$\Gamma_n(\tau) = (\bar{I}_o + \langle I_s \rangle)^2 + 2k_1 \bar{I}_o \langle I_s \rangle \exp(-\tau/\tau_c) \quad (33.a)$$

An die Inhalte der Korrelator-Kanäle wird somit eine Funktion der Form

$$\Gamma_n(\tau) = C + A \exp(-\tau/\tau_c) \quad (41)$$

angepaßt. Ist der Untergrund C bekannt, lassen sich mit dem Logarithmus von $(\Gamma_n(\tau) - C)$ über ein lineares Ausgleichsprogramm nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate sowohl die Korrelationszeit τ_c als auch die Amplitude der Korrelationsfunktion A bestimmen (Programmlisting s. Anhang).

Eine Möglichkeit, den Untergrund aus den Monitor-Kanälen des Korrelators zu bestimmen, ist bei Oliver [95] beschrieben. Diese Methode ermittelt die Korrelationsfunktion im Grenzfall $\tau \rightarrow \infty$ und führt folglich nur zum Erfolg, wenn der Untergrund absolut gerade ist, d.h. wenn er für alle Zeiten τ denselben Wert besitzt. Langzeitkorrelationen führen aber zu einem zeitlich abfallenden Untergrund (s. Kap.7.2.2.3.), so daß der mit dem Inhalt der Monitor-Kanäle berechnete Wert zu tief liegen würde. Dadurch würde die aus der mathematischen Anpassung resultierende Fitkurve zu flach verlaufen, so daß eine zu große Abfallszeit der Exponentialfunktion und damit eine zu kleine Temperaturleitfähigkeit vorgetäuscht wird.

Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung des Untergrundes besteht darin, diesem den Mittelwert der vier verschobenen Kanäle des Korrelators (s. Kap.4.3.), die den Wert der Korrelationsfunktion bei großen Zeiten,

d.h. dort, wo die Exponentialfunktion vollständig abgeklungen ist, beinhalten, zuzuordnen. Jedoch machen sich auch hier Langzeitkorrelationen, wenn auch nicht so stark wie bei der Bestimmung des Untergrundes über die Monitor-Kanäle, störend bemerkbar. Der Fehler bei der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit kann in diesem Fall bis zu 5% und mehr betragen, wie Anpassungen experimenteller Ergebnisse mit einem derart bestimmten Untergrund zeigen.

Im Rahmen dieser Arbeit sind daher zur mathematischen Anpassung der Korrelationsfunktion alle drei Parameter, Korrelationszeit τ_c , Amplitude A und zeitlich konstanter Untergrund C freigelassen worden. Die zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit benötigte Korrelationszeit wird dann für denjenigen Untergrund ausgegeben, für den die gewichtete Abweichung der linearen Ausgleichsgeraden in der halblogarithmischen Auftragung von $\Gamma_n(\tau)$ über die Zeit τ ein Minimum hat.

Der Kontrast der gemessenen Korrelationsfunktion ergibt sich aus der durch die Anpassung bestimmten Amplitude A und dem Untergrund C zu:

$$K = A/C \quad (42)$$

Zu beachten ist dabei, daß eventuelle Überläufe der gesamten Korrelator-Kanäle, die bei der mathematischen Anpassung der Korrelationsfunktion nicht berücksichtigt werden, bei der Bestimmung des Kontrastes K Berücksichtigung finden, da ansonsten von einem zu geringen Untergrund und somit zu hohen Kontrast ausgegangen wird. Die Anzahl der Überläufe läßt sich relativ einfach aus den Monitor-Kanälen des Korrelators berechnen [102] und ist, multipliziert mit dem maximalen Inhalt der Korrelator-Kanäle von 2^{25} , zum Untergrund C zu addieren. Der Überlauf nur einzelner Kanäle, der zu einer Verzerrung der Korrelationsfunktion führt, läßt sich aufgrund der Verzerrung - im Unterschied zum Überlauf aller Kanäle - leicht erkennen und ebenfalls korrigieren.

Um mögliche, die Messung verfälschende systematische Störungen erkennen zu können, beinhaltet das Fitprogramm die Möglichkeit, Teile der

gemessenen exponentiellen Korrelationsfunktion getrennt auszuwerten. Erst wenn diese Teilauswertungen im Rahmen der Fehlergrenzen zu der gleichen Abklingzeit der Exponentialfunktion (Korrelationszeit) führen, ist die Situation als befriedigend anzusehen. Da sich zum einen alle die Korrelationszeit beeinflussenden systematischen Fehler als Abweichungen der Korrelationsfunktion vom rein exponentiellen Verlauf niederschlagen müssen, zum anderen die Bestimmung des Betrages des Streuvektors unproblematisch ist, besitzt das Verfahren der PKS mit der getrennten Auswertung einzelner Teile der Korrelationsfunktion ein klares Kriterium für die Zuverlässigkeit der Ergebnisse. Der Literatur ist nicht zu entnehmen, daß bei den nach demgleichen Verfahren durchgeführten Messungen (s. z.B. [12], [18], [19]) ähnlich kritisch vorgegangen wurde.

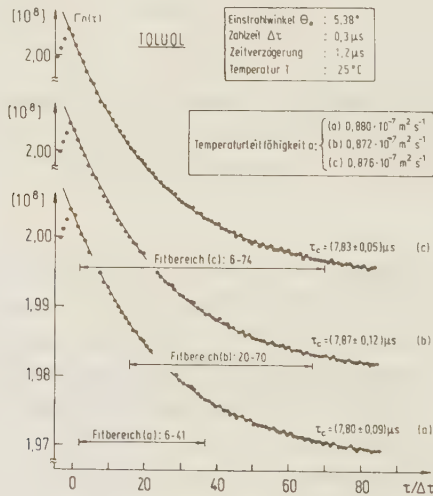


Abb. 16: Kreuzkorrelationsfunktion des am Toluol gestreuten Lichtes. Für Kurve (a) wurde eine mathematische Anpassung an den Kurzzeitbereich, Kanäle 6-41, für Kurve (b) eine solche an den Langzeitbereich, Kanäle 20-70, und für Kurve (c) eine an fast den gesamten Zeitbereich, Kanäle 6-74, vorgenommen.

Ein typisches Ergebnis einer Messung an Toluol ist in Abb.16 dargestellt. Bei einer Zählzeit ("sample-time") von $0,3 \mu\text{s}$ und einer Zeitverzögerung von ca. $1,2 \mu\text{s}$ (≈ 4 Kanäle) sind neben dem Anfangswert der Korrelationsfunktion $r_n(0)$ noch drei negative Werte ($r_n(-\Delta\tau)$, $r_n(-2\Delta\tau)$, $r_n(-3\Delta\tau)$) mitaufgenommen worden. Die eingestrahlte Laserleistung betrug 310 mW , die mittlere Zählrate der PMT-Pulse etwa 350 kHz und die Meßzeit etwas über zwei Stunden.

Die drei Kurven in Abb.16 unterscheiden sich in der an die Meßpunkte angepaßten Exponentialfunktion, die als durchgezogene Linie eingezeichnet ist. Im Rahmen der statistischen Genauigkeit der Messung, die sich nach der Poisson-Statistik ergibt, mit Hilfe des Anpassungsprogramms berechnet wird und je nach Fitbereich zwischen $0,7\%$ (c) und $1,5\%$ (b) liegt, ist keine systematische Abweichung zwischen den im Kurzzeitbereich (Fitbereich (a): Kanäle 6-41) und im Langzeitbereich (Fitbereich (b): Kanäle 20-70) angepaßten Werte für die Korrelationszeit und der sich nach Gl.(27) daraus ergebenden Temperaturleitfähigkeit zu erkennen. In Kap.7.2.1.2. wird dieser Sachverhalt noch einmal genauer untersucht und auch deutlicher dargestellt. Kurve (c) zeigt das Ergebnis, wenn über fast den gesamten Zeitbereich der Meßpunkte (Fitbereich (c): Kanäle 6-74) gefittet wird. Die allerletzten Meßpunkte (Kanäle 74-88) werden zur Anpassung nicht mehr mitbenutzt, da ihr Wert aufgrund der Poisson-Statistik teilweise kleiner sein kann als der durch die Anpassung bestimmte Untergrund C, was bei der Anpassung zu einem Logarithmus mit negativem Numerus ($r_n(\tau) - C$) führt. Auch die den Werten $r_n(0)$ und $r_n(\Delta\tau)$ entsprechenden Kanäle 4 und 5 sind nicht mitangepaßt worden, da sich dort Störeffekte (insbesondere die Brillouin-Streuung) besonders stark bemerkbar machen (s. Kap.7.2.1.3.).

7. Systematische Meßfehler

Neben den rein statistisch bedingten Meßunsicherheiten, die mit größer werdender Meßzeit beliebig klein werden (s. Kap.8), führen systematische Störungen während der Messung zu systematischen Abweichungen der gemessenen Temperaturleitfähigkeit vom wahren Wert. Diese Ungenauigkeiten sind nach

$$a = (q^2 \tau_c)^{-1} \quad (43)$$

bestimmt durch die Ungenauigkeiten, mit denen der Betrag des Streuvektors und die Korrelationszeit behaftet sind. Auf beide Größen wird im folgenden näher eingegangen.

7.1. Fehler bei der Bestimmung des Streuvektor-Betrages

Wie in Kap.4.1. beschrieben ist, wird im Rahmen dieser Arbeit eine Näherungsformel für den Betrag des Streuvektors benutzt, die den wahren Wert des Streuvektor-Betrages um so genauer wiedergibt, um so kleiner der Streu- bzw. Einstrahlwinkel und um so größer der Brechungsindex der Untersuchungssubstanz ist.

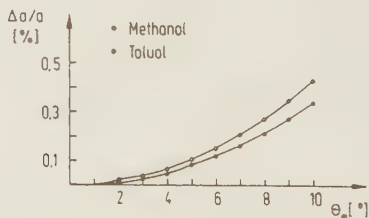


Abb. 17: Prozentuale Abweichung der Temperaturleitfähigkeit a , $\Delta a/a$, in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel θ_e aufgrund der Näherungsformel für den Streuvektorbetrag

In Abb.17 ist die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit a dargestellt, die sich ergibt, wenn der Betrag des Streuvektors mit der Näherungsformel (Gl.(39)) anstelle der Gleichung (12) berechnet wird. Aufgetragen ist die prozentuale Abweichung vom wahren Wert, $\Delta a/a$, in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel θ_e . Da der Brechungsindex von Methanol kleiner ist als der von Toluol, erhält man für Methanol leicht höhere Abweichungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen bei Winkeln θ_e im Bereich von etwa 4 bis $5,5^\circ$ durchgeführt, so daß der Fehler bei der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit in jedem Fall kleiner als 0,15% ist.

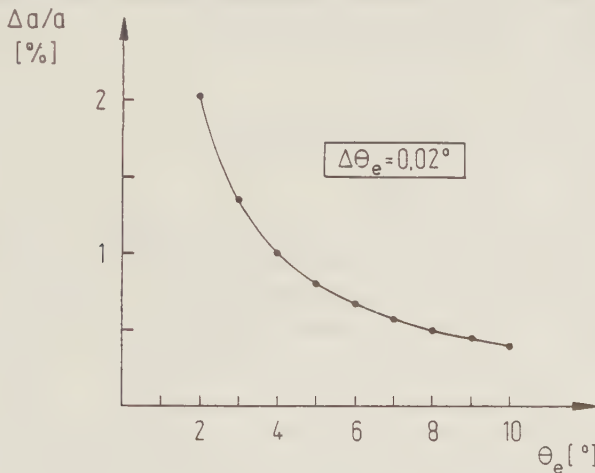


Abb. 18: Prozentuale Abweichung der Temperaturleitfähigkeit a , $\Delta a/a$, in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel θ_e aufgrund der Meßungenauigkeit des Einstrahlwinkels $\Delta\theta_e$

Der in Gl.(39) vorkommende Einstrahlwinkel θ_e läßt sich über Autokollimation auf $0,02^\circ$ genau messen (s. Kap.6.1.). Im Rahmen dieser Genauigkeit lassen sich nach einem 30 minütigen "warm-up" des Lasers in einer darauffolgenden Zeitspanne von etwa 30 Stunden keine Winkeländerungen durch eventuelle räumliche "Wanderungen" des Laserstrahls feststellen, wie wiederholte Winkelmessungen gezeigt

haben. Abb.18 zeigt die aus der Unsicherheit bei der Messung des Einstrahlwinkels resultierende Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von θ_e .

Da die Laserwellenlänge λ_0 hinreichend genau bekannt ist ($\lambda_0 = 488 \text{ nm}$) - eine durch die Filtereigenschaften des Etalons bedingte maximale Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ entsprechend der halben Bandbreite des longitudinalen Modenspektrums des Lasers von 2,5 GHz hat nach $c = \lambda\nu$ mit der Vakuum-Lichtgeschwindigkeit c eine Änderung der Laserwellenlänge $\Delta\lambda$ von 0,0004% zur Folge - ergibt sich ein Gesamtfehler bei der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit aufgrund von Unsicherheiten bei der Ermittlung des Streuvektor-Betrages von, je nach vorliegendem Einstrahlwinkel, bis zu 1%.

7.2. Fehler bei der Bestimmung der Korrelationszeit

Die möglichen systematischen Störungen, die zu einer Verzerrung der Korrelationsfunktion und damit zu einer Verfälschung der Korrelationszeit führen, lassen sich grob in zwei Kategorien einteilen: In Störungen, die eine Verzerrung der Korrelationsfunktion bei kurzen Zeiten, und in Störungen, die eine Verzerrung der Korrelationsfunktion bei langen Zeiten zur Folge haben.

7.2.1. Das Kurzzeitverhalten der Korrelationsfunktion beeinflussende Störgrößen

7.2.1.1. Selbstkorrelationen des Detektorsystems

Eine mögliche Fehlerquelle der Photonenkorrelationsspektroskopie im Kurzzeitbereich sind Selbstkorrelationen des Detektorsystems. Dazu gehören hauptsächlich die sogenannten Nachpulse eines Photomultipliers und Totzeiteffekte des gesamten Detektorsystems (PMT + Verstärker + Diskriminator).

Ein Photomultiplier erzeugt mit endlicher Wahrscheinlichkeit nach einem Signalpuls einen zweiten Puls, Nachpuls genannt, der nicht mit der auf die Photokathode auftreffenden Lichtstrahlung in Beziehung steht. Im Mikrosekundenbereich ist die hauptsächliche Ursache dafür die Emission von Elektronen aus der Kathode durch zur Kathode zurückwandernde Ionen. Diese entstehen zum größten Teil zwischen der Photokathode und der ersten Dynode durch Stöße zwischen Elektronen, die aufgrund der auftreffenden Lichtstrahlung emittiert wurden, und in der Photomultiplier-Röhre befindlichen Molekülen und Atomen (wie z.B. H_2 , He, O_2 und N_2), s. z.B. Morton et al. [103] oder auch Coates [104]. Die Nachpulse führen zu Selbstkorrelationen und täuschen somit eine Korrelation der auftreffenden Lichtstrahlung vor. Selbst wenn die Nachpulse nur mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit auftreten, kann dies

eine ernste Fehlerquelle darstellen, wenn wie hier Signale mit nur geringem Kontrast analysiert werden sollen. Der Effekt sollte dann zu einer Anhäufung der vom Korrelator registrierten Ereignisse bei kleinen Zeiten führen. Je geringer die Zählrate, also je schwächer das Signal ist, um so stärker macht sich dieser Effekt als Verfälschung des Anfangs der Korrelationsfunktion bemerkbar (s. Oliver [95]).

Der Einfluß von Selbstkorrelationen läßt sich (bei ansonsten identischer Korrelationsfunktion) praktisch vollständig eliminieren, indem man zwei PMTs in Kreuzkorrelation benutzt. Dann werden Signal- und Nachpulse nur gezählt, falls zwei Paare der Pulse in beiden Photomultiplier-Röhren zeitlich zusammentreffen, was die Wahrscheinlichkeit für ein einzelnes derartiges Ereignis drastisch reduziert.

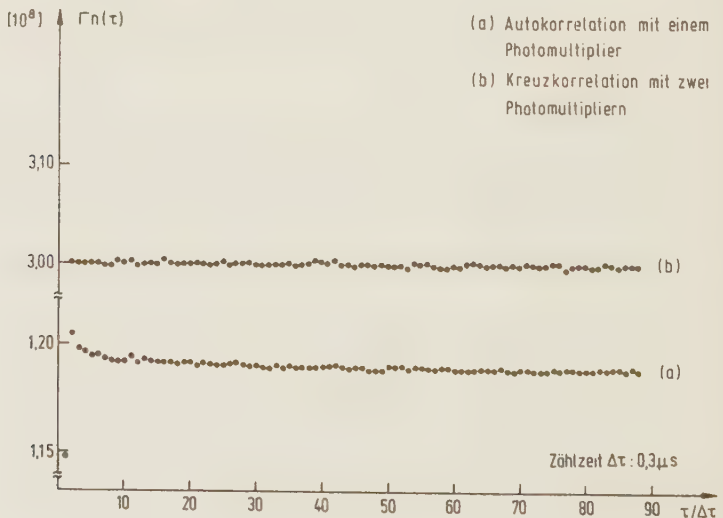


Abb. 19: Korrelationsfunktion von unkorreliertem Licht: Vergleich der Ergebnisse nach Messungen mit Auto- und Kreuzkorrelation

In Abb.19 ist dies beispielhaft dargestellt. Nichtkorrelierte Strahlung, hier an einer Streuglasscheibe gestreute Laserstrahlung,

wurde mit einem einzelnen PMT in Autokorrelation, Kurve (a), und mit zwei PMTs in Kreuzkorrelation, Kurve (b), gemessen. Zu erwarten ist in beiden Fällen eine gerade, horizontale Signallinie. Während Kurve (a) im ersten Kanal überwiegend einen Totzeiteffekt, in den nächst folgenden Kanälen überwiegend Nachpulsseffekte zeigt, werden diese Effekte bei Benutzung zweier PMTs in Kreuzkorrelation, Kurve (b), unterdrückt.

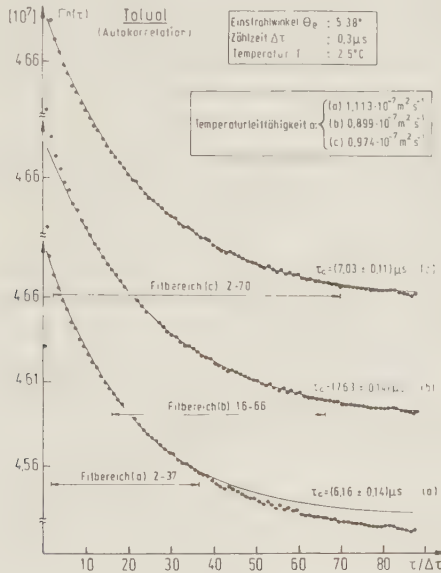


Abb. 20: Autokorrelationsfunktion des am Toluol gestreuten Lichtes. Für Kurve (a) wurde eine mathematische Anpassung an den Kurzzeitbereich, Kanäle 2-37, für Kurve (b) eine solche an den Langzeitbereich, Kanäle 16-66, und für Kurve (c) eine an fast den gesamten Zeitbereich, Kanäle 2-70, vorgenommen.

In Abb.20 wird der Einfluß der Selbstkorrelationen auf die Messung der Temperaturleitfähigkeit von Toluol bei $25^\circ C$ als Beispiel für eine mögliche Ergebnisverfälschung deutlich: Autokorrelation mit einem Photomultiplier führt bei Anpassung des vorderen Bereichs der

Korrelationsfunktion (Fitbereich (a): Kanäle 2-37) - der durch einen Totzeiteffekt drastisch verfälschte erste Korrelator-Kanal wurde bei der Anpassung nicht berücksichtigt - zu einer Verfälschung der Temperaturleitfähigkeit in dieser Messung von etwa 26% zu größeren Werten hin (vgl. Abb.16, Kurve (a)). Auch eine Anpassung über fast den gesamten Zeitbereich (Fitbereich (c): Kanäle 2-70) liefert noch eine Abweichung von ca. 11% im Vergleich zu dem zu Kurve (c) in Abb.16 zugehörigen Wert. Lediglich eine Anpassung des hinteren Bereichs der Korrelationsfunktion (Fitbereich (b): Kanäle 16-66) ergibt einen Wert für die Temperaturleitfähigkeit, der sich im Vergleich zu Kurve (b) in Abb.16 kaum noch unterscheidet.

Von der Möglichkeit, mit einem PMT in Autokorrelation zu messen und die Korrelationsfunktion dabei über vorher durchgeführte Messungen mit nichtkorrelierter Strahlung zu korrigieren, ist abzusehen. Zum einen bewirken größere Schwankungen der Zählrate bei Messungen an einer Flüssigkeit, die bis zu 20% und mehr betragen können, daß der Einfluß der Selbstkorrelationen auf das Meßergebnis unkontrollierbar und damit nur schwer korrigierbar wird. Andererseits kann eine an irgendeiner Stelle des Detektorsystems auftretende schlechte Isolierung zu unkontrollierter Einstreuung elektromagnetischer Strahlung in das System und damit zu einer weiteren Verfälschung der Korrelationsfunktion führen. Letztere Störung wurde beobachtet und ließ sich durch Kreuzkorrelation mit zwei PMTs beheben (es hätten schon beide Zweige des Detektorsystems eine schlechte Isolierung aufweisen müssen, um auch bei Kreuzkorrelation eine Störung zu beobachten). Der augenscheinliche Vorteil bei Messung mit einem PMT in Autokorrelation, nämlich eine wegen der nicht mehr notwendigen Teilung des Lichtes zweimal so große Lichtintensität und damit eine vierfach geringere Meßzeit (s. Kap.8), stellt sich bei näherer Betrachtung als kaum noch vorhanden heraus, da zum einen der PMT nicht zu hoch belastet, zum anderen die Intensität des Streulichtes aus der Probe im Verhältnis zur Referenzlicht-Intensität wegen möglicher Verfälschungen des Ergebnisses durch einen noch vorhandenen Homodyn-Anteil der Korrelationsfunktion nicht zu groß werden darf (vgl. Kap.7.2.1.2.).

7.2.1.2. Homodyn-Anteil der Korrelationsfunktion und inkohärenter Untergrund

Eine weitere mögliche Fehlerquelle im Kurzzeitbereich der Korrelationsfunktion könnte in einem zusätzlich zum Heterodyn-Anteil auftretenden Homodyn-Term liegen. In Gleichung (33) tritt dieser Term mit der halben Korrelationszeit $\tau_c/2$ in Erscheinung. Falls I_0 nicht sehr viel größer ist als $\langle I_s \rangle$, ist die Korrelationsfunktion keine einfache Exponentialfunktion mehr, sondern eine Überlagerung zweier Exponentialfunktionen mit verschiedenen charakteristischen Zeiten τ_c und $\tau_c/2$. Man mißt somit eine Zeit, die zwischen diesen beiden Werten liegt, also kleiner ist als τ_c . Damit ergibt sich der Wert für die Temperaturleitfähigkeit als zu groß.

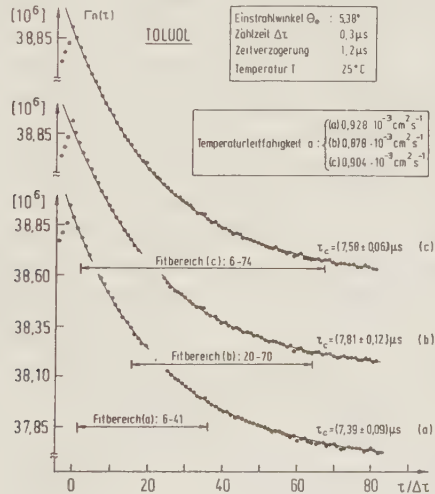


Abb. 21: Kreuzkorrelationsfunktion des am Toluol gestreuten Lichtes mit merklich vorhandenem Homodyn-Anteil. Für Kurve (a) wurde eine mathematische Anpassung an den Kurzzeitbereich, Kanäle 6-41, für Kurve (b) eine solche an den Langzeitbereich, Kanäle 20-70, und für Kurve (c) eine an fast den gesamten Zeitbereich, Kanäle 6-74, vorgenommen.

In Abb.21 ist der Einfluß eines nicht zu vernachlässigenden Homodyn-Terms auf die Messung der Temperaturleitfähigkeit von Toluol bei 25°C dargestellt. Der einzige Unterschied zu der der Abb.16 zugrunde liegenden Messung ist die geringere mittlere Zählrate der PMT-Pulse, die in diesem Fall etwa 125 kHz (im Unterschied zu 350 kHz bei dem in Abb.16 dargestellten Meßergebnis) beträgt. Verantwortlich für die Reduzierung der Zählrate ist eine gezielte Verringerung der Referenzlicht-Intensität I_0 , die durch Verschieben des Schnittpunktes des Laserstrahls mit der optischen Achse in der Meßzelle bewirkt wird (s. Kap.4.2.3.). Dadurch kommt es zu einem geringeren Verhältnis der Intensitäten des Referenz- und des Streulichtes und somit zu einem relativ zum Heterodyn-Term größer werdenden Homodyn-Term der Korrelationsfunktion. Bei Anpassung des vorderen Bereichs der Korrelationsfunktion (Fitbereich (a): Kanäle 6-41) macht sich die "Homodyn-Störung" wegen der kleineren charakteristischen Zeit natürlich am stärksten bemerkbar und führt zu einer Verfälschung des Ergebnisses für die Temperaturleitfähigkeit von ca. 6% zu höheren Werten hin (vgl. Abb.16). Auch eine Anpassung über fast den gesamten Zeitbereich (Fitbereich (c): Kanäle 6-74) liefert noch eine Abweichung von etwa 3,5% im Vergleich zu dem in Abb.16 dargestellten Ergebnis. Bei Anpassung nur des hinteren Bereichs der Korrelationsfunktion (Fitbereich (b): Kanäle 20-70) ist im Rahmen der statistischen Genauigkeit keine systematische Verfälschung des Meßergebnisses mehr festzustellen (der Unterschied der Ergebnisse in Abb.16 b und Abb.21 b beträgt 0,7%, während die statistische Ungenauigkeit dieser Ergebnisse jeweils bei 1,5% liegt); der Homodyn-Term ist in diesem Fall bei der vorliegenden Messung schon ausreichend stark abgeklungen. Deutlich zu erkennen ist aber besonders hier der die Korrelationsfunktion verzerrende Einfluß des Homodyn-Terms, was sich im vorderen Bereich der Funktion in einem "pile-up" der Meßpunkte von der Fitkurve (b) bemerkbar macht.

Zur weiteren Verdeutlichung der oben diskutierten Ergebnisse ist in Abb.22 der Wert der Temperaturleitfähigkeit von Toluol in Abhängigkeit vom gewählten Anpassungsbereich der Korrelationsfunktion aufgetragen. Die schwarzen Punkte repräsentieren dabei Ergebnisse der der Abb.21 zugrunde liegenden Messung (I) mit einem nach Gl.(42) bestimmten

Kontrast von $K = 3,9\%$, während die weißen Punkte die Ergebnisse der zu Abb.16 zugehörigen Messung (II) mit einem Kontrast von $2,2\%$ darstellen. Bis zur ersten gestrichelten Linie sind immer 35 Korrelator-Kanäle zur Anpassung benutzt worden, wobei die statistische Unsicherheit der einzelnen Punkte zunimmt, je weiter der Fitbereich zu höheren Kanälen und damit zum Langzeitbereich der Korrelationsfunktion hin verschoben wird. Ausgehend von einer Unsicherheit von 1% im Bereich 5-40 steigert sich diese auf $1,5\%$ im Bereich 15-50 und erreicht schließlich $2,2\%$ im Bereich 25-60. Um den Verlauf der Korrelationsfunktion im Langzeitbereich statistisch genauer erfassen zu können, sind zwischen den gestrichelten Linien Ergebnisse dargestellt, bei denen zur Anpassung mehr als 35 Kanäle benutzt wurden und die eine statistische Unsicherheit von maximal 2% besitzen. Rechts von der zweiten gestrichelten Linie sind die Werte aufgetragen, die das Resultat der Anpassung über fast den gesamten Zeitbereich (über fast alle Korrelator-Kanäle) und mit einer Unsicherheit von etwa $0,7\%$ belastet sind.

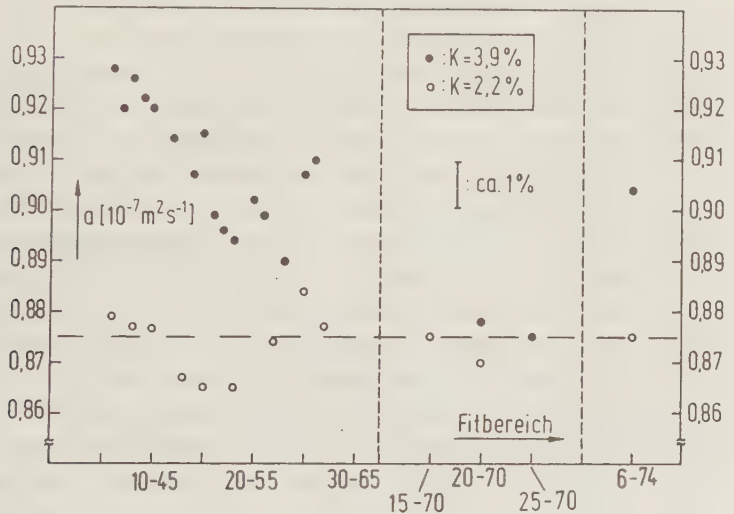


Abb. 22: Gemessene Temperaturleitfähigkeit a von Toluol in Abhängigkeit vom angepaßten Bereich der Korrelationsfunktion bei zwei Messungen mit verschiedenen Kontrasten K

Die zur Messung (II) zugehörigen Ergebnisse unterscheiden sich innerhalb ihrer statistischen Fehler nicht und streuen mit einer maximalen Abweichung von 1% um den Wert, der aus der Anpassung über fast den gesamten Zeitbereich folgt. Daraus läßt sich schließen, daß augenscheinlich keine das Zeitverhalten der Korrelationsfunktion beeinflussende systematische Störung vorhanden ist, die das Meßergebnis um mehr als 1% verfälscht.

Gänzlich anders stellt sich der Sachverhalt im Zusammenhang mit dem zur Messung (I) zugehörigen Ergebnis dar. In diesem Fall liegen die Werte der Temperaturleitfähigkeit deutlich zu hoch, wenn man den Kurzzeitbereich der Korrelationsfunktion anpaßt. Sie werden im Mittel umso kleiner, je weiter der Fitbereich zu größeren Zeiten hin verschoben wird und geben bei Anpassung des Langzeitbereiches den korrekten Wert wieder. Da zwischen beiden Messungen (I und II) nur die Intensität des Referenzlichtes geändert worden ist, ist dieser Effekt eindeutig als systematischer Störeinfluß durch einen nicht zu vernachlässigenden Homodyn-Term in Gleichung (33) zu deuten.

Der Einfluß des Homodyn-Anteils auf das Meßergebnis sollte durch den gemessenen Kontrast der Korrelationsfunktion (vgl. Kap.6.2.) in Verbindung mit dem bekannten Verhältnis ($1/2$) der charakteristischen Zeiten des Homodyn- und des Heterodyn-Terms abgeschätzt und ggf. korrigiert werden können. Richtig wäre diese Abschätzung jedoch nur, wenn der gesamte Untergrund - wie der Literatur bis heute i.a. zu entnehmen ist - kohärent ($(I_o + \langle I_s \rangle)^2$) wäre, d.h. nur durch Interferenz des Referenzlichtes und des Rayleigh-Streulichtes aus der Probe zustande käme. Andernfalls würde die Abschätzung, z.B. mit Hilfe einer in [95] angegebenen Abbildung (Fig.20), zu fehlerhaften Ergebnissen für die Temperaturleitfähigkeit führen. Im Zusammenhang mit dem in Abb.21 dargestellten Meßergebnis beträgt der Fehler (bei Anpassung über fast den gesamten Zeitbereich) etwa 3,5%, obwohl mit den in [95] angegebenen Resultaten - bei Nichtbeachten eines inkohärenten Untergrundes - kein Fehler zu erwarten ist. Bei anderen Messungen mit einer geringeren Referenzlicht-Intensität kann die Abweichung der ermittelten Temperaturleitfähigkeit vom wahren Wert noch

weitaus größer sein.

Zumindest die Raman- und Brillouin-Streuung führen zu einem zusätzlichen inkohärenten Untergrund der Korrelationsfunktion (vgl. [105]), der sich dem kohärenten Anteil überlagert. Eine weitere Ursache für einen inkohärenten Anteil zum Untergrund könnte ein inelastischer Streuprozess des Laserlichtes in den Glasfenstern der Meßzelle sein. Folglich ist der in Gleichung (33) angegebene kohärente Untergrund durch einen inkohärenten Anteil zu erweitern; eine Fehlerabschätzung aus dem gemessenen Kontrast ist ohne weiteres nicht möglich. Die Korrelationsfunktion stellt sich nun folgendermaßen dar [105]:

$$\begin{aligned} \Gamma_n(\tau) = [I_o + \langle I_s \rangle (1+r) + I_{inc}]^2 + 2k_1 I_o \langle I_s \rangle \exp(-\tau/\tau_c) + \\ + k_2 \langle I_s \rangle^2 \exp(-2\tau/\tau_c) \end{aligned} \quad (44)$$

r bezeichnet das inverse Landau-Placzek-Verhältnis [106],

$$r = 2\langle I_B \rangle / \langle I_s \rangle \quad (45)$$

welches das Verhältnis der mittleren Intensität des Brillouin-Streulichtes $2\langle I_B \rangle$ zur mittleren Intensität des Rayleigh-Streulichtes $\langle I_s \rangle$ angibt und den Anteil der Brillouin-Streuung aus der Probe zum inkohärenten Untergrund berücksichtigt (der Faktor 2 bei der Brillouin-Intensität berücksichtigt den Beitrag sowohl der Stoke'schen als auch der Antistoke'schen Linie); I_{inc} ist die mittlere Intensität aller weiteren Anteile zum inkohärenten Untergrund. Bei Kenntnis des Verhältnisses $I_{inc}/\langle I_s \rangle$ sollte sich der durch einen Homodyn-Anteil verursachte Fehler bei der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit wieder abschätzen lassen. Nicht mit aufgeführt sind in Gleichung (44) weitere zeitabhängige Terme, die für die augenblickliche Diskussion nicht von Bedeutung sind und erst in Kap.7.2.1.3. näher betrachtet werden.

Zur Abschätzung des Verhältnisses $I_{inc}/\langle I_s \rangle$ ist in Abb.23 das Ergebnis einer Computer-Simulation des Homodyn-Einflusses auf die

Korrelationsfunktion im Heterodyn-Fall bei Anwesenheit eines nur kohärenten Untergrundes (vgl. Gl.(33)) dargestellt; dabei wird eine vorgegebene Exponentialfunktion mit einer charakteristischen Zeit $\hat{\tau}_c = 7,5 \mu s$ (Heterodyn-Term) von einer zweiten Exponentialfunktion mit der

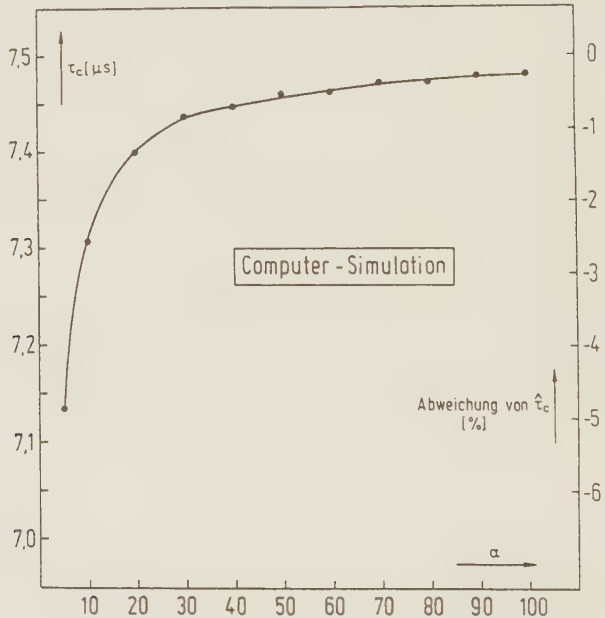


Abb. 23: Computer-Simulation der Überlagerung zweier Exponentialfunktionen mit einem konstanten Untergrund ($S(\tau) = (a+b)^2 + 2ab\exp(-\tau/\hat{\tau}_c) + b^2\exp(-2\tau/\hat{\tau}_c)$; $b = 1$, $\hat{\tau}_c = 7,5 \mu s$). Resultierende charakteristische Zeit τ_c bei Anpassung von $S(\tau)$ mit einer einfachen Exponentialfunktion in Abhängigkeit von a .

halben charakteristischen Zeit (Homodyn-Term) und einem konstanten Untergrund überlagert.

$$S(\tau) = (a+b)^2 + 2ab\exp(-\tau/\hat{\tau}_c) + b^2\exp(-2\tau/\hat{\tau}_c) \quad (46)$$

Der Wert von b beträgt immer eins, während der Wert von a von 5 bis 100

variiert wird. Auf der Ordinate aufgetragen ist die resultierende Korrelationszeit τ_c , die sich ergibt, wenn die simulierte Funktion $S(\tau)$ über die in Kap.6.2. beschriebene Anpassung mit variablem Untergrund gefittet wird. Zum Vergleich mit der Messung (I) erstreckt sich der Fitbereich für alle Werte von a über die Kanäle 2-70.

Aus der Abweichung des aus Messung (I) resultierenden Wertes der Korrelationszeit vom wahren Wert von ca. 3,5% (vgl. Abb.22) folgt aus Abb.23 - bei Nichtbeachten des inkohärenten Untergrundes - ein a von etwa 7. Der zugehörige Kontrast

$$K' = \frac{2ab + b^2}{(a + b)^2} \quad (47)$$

beträgt damit ungefähr 0,234 ($\approx 23,4\%$). Um diesen Wert mit der realen Messung (I) vergleichen zu können, müssen die den Kontrast verringernden Konstanten k_1 und k_2 berücksichtigt werden (vgl. auch Kap.3.2.2.), die sich aus dem Verhältnis der "sample-time" zur Korrelationszeit dieser Messung, dem "cliplevel" und den räumlichen Kohärenzbedingungen berechnen lassen, s. z.B. Jakeman et al. [107] sowie Jakeman [108]. Vorausgesetzt werden kann dabei, daß die Phasenflächen des Streu- und des Referenzlichtes durch die Beugung des Referenzlichtes an den Lochblenden nahezu parallel zueinander verlaufen und somit den Kontrast nicht wesentlich beeinflussen. Weiterhin ist der Einfluß des Verhältnisses "sample-time"/Korrelationszeit, welches die zeitlich kohärente Erfassung des Lichtes berücksichtigt, vernachlässigbar gering (der Beitrag zur Konstanten k_2 des Homodyn-Terms ist für ein Gaußsches Streufeld mit zugehöriger exponentieller Korrelationsfunktion gleich $[\sinh^2(\Delta\tau/\tau_c)]/(\Delta\tau/\tau_c)^2$ [108] und damit 1,0005, während der Beitrag zur Konstanten k_1 des Heterodyn-Terms gleich $[4\sinh^2(0,5\Delta\tau/\tau_c)]/(\Delta\tau/\tau_c)^2$ [108] und damit 1,0001 ist). Die Beiträge des "cliplevels" und der räumlichen Kohärenz zu den Konstanten k_1 und k_2 können unter der Bedingung $\Delta\tau/\tau_c \ll 1$ unabhängig vom Beitrag der zeitlichen Kohärenz betrachtet werden [108] (hier: $\Delta\tau/\tau_c \approx 0,04$) und ergeben sich in diesem Fall durch Lösung numerischer Gleichungen, die z.B. in [108] angegeben sind. Es folgen damit für die Konstanten k_1 und k_2 folgende Werte (wobei zu beachten ist, daß in diesem Fall abweichend von den in Kap.4.2.2. angegebenen

Größen die Durchmesser der Lochblenden ϕ_1 und ϕ_2 nur je 1,4 mm betragen, während ihr Abstand voneinander 4,3 mm beträgt):

$$k_1 = 0,78$$

$$k_2 = 0,63$$

Für den Kontrast

$$\hat{K}' = \frac{2k_1 ab + k_2 b^2}{(a + b)^2} \quad (48)$$

ergibt sich somit ein Wert von 0,180 (= 18,0%).

Aus der Diskrepanz zwischen dem Kontrast $\hat{K}'$ und dem gemessenen von $K = 0,039$ läßt sich der inkohärente Anteil zum Untergrund abschätzen. K läßt sich auch schreiben als

$$K = \frac{2k_1 I_o \langle I_s \rangle + k_2 \langle I_s \rangle^2}{C_i + (I_o + \langle I_s \rangle)^2} \quad (49)$$

mit den Identitäten $I_o = a$ und $\langle I_s \rangle = b$. C_i stellt den gesamten inkohärenten Untergrund (inkl. dem von der Brillouin-Streuung herrührenden Anteil) dar. Aus Gleichung (49) folgt mit dem mit Hilfe der Computer-Simulation ermittelten Verhältnis $a/b = I_o / \langle I_s \rangle = 7$ ein Verhältnis des inkohärenten zum kohärenten Untergrund von

$$C_i / (I_o + \langle I_s \rangle)^2 = 3,62 \quad (50)$$

Durch Gleichsetzen des Nenners von Gl.(49) mit dem ersten Term der Gl.(44) läßt sich dann unter Zuhilfenahme der Gl.(50) mit dem inversen Landau-Placzek-Verhältnis für Toluol von $r = 2,38$ [98] das Verhältnis der mittleren quadratischen Intensität aller Anteile (bis auf den Brillouin-Anteil) zum inkohärenten Untergrund zum kohärenten Untergrund

$$I_{inc}^2 / (I_o + \langle I_s \rangle)^2 = 0,73 \quad (51)$$

bestimmen. In ähnlicher Form wie das inverse Landau-Placzek-Verhältnis kann eine Größe eingeführt werden, die das Verhältnis der mittleren Intensität des Rayleigh-Streulichtes zur gesamten Intensität, die zum inkohärenten Untergrund beiträgt, angibt:

$$\tilde{r} = (2\langle I_B \rangle + I_{inc}) / \langle I_S \rangle = r + I_{inc} / \langle I_S \rangle \quad (52)$$

Mit Gl.(51) erhält man einen Wert für Toluol von $\tilde{r} \approx 9,2$. Vergleicht man diese Größe mit dem inversen Landau-Placzek-Verhältnis von $r = 2,38$, erkennt man, daß die Brillouin-Streuung nur zu einem relativ geringen Teil zum inkohärenten Untergrund beiträgt. Für die Korrelationsfunktion ergibt sich damit schließlich:

$$\begin{aligned} \Gamma_n(\tau) = [I_0 + (1 + \tilde{r}) \langle I_S \rangle]^2 + 2k_1 I_0 \langle I_S \rangle \exp(-\tau/\tau_c) + \\ + k_2 \langle I_S \rangle^2 \exp(-2\tau/\tau_c) \end{aligned} \quad (53)$$

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß im Rahmen der Abschätzung des Einflusses des Homodyn-Anteils der Korrelationsfunktion auf die Genauigkeit bei der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit über die Heterodyn-Methode aus dem gemessenen Kontrast der Korrelationsfunktion ein inkohärenter Anteil zum Untergrund unbedingt zu beachten ist. Um einen störenden Einfluß des Homodyn-Anteils von vornherein recht sicher ausschließen zu können, sollte die Referenzlicht-Intensität soweit erhöht werden, daß der Kontrast der Messung ungefähr $K = 0,02$ nicht übersteigt. Es hat sich herausgestellt, daß diese Bedingung erfüllt ist, wenn die mittlere Zählrate der PMT-Pulse, $\bar{v}$, mindestens etwa 300 kHz beträgt (vgl. z.B. Abb.16). Zum Schutze der PMTs sollte $\bar{v}$ jedoch nicht über einen Wert von 500 kHz gesteigert werden. Z.B. ergibt sich mit dem in Abb.16 dargestellten Ergebnis nach

$$a = \left| -\frac{K(1+\tilde{r})-k_1}{K} - \left[\left(\frac{K(1+\tilde{r})-k_1}{K} \right)^2 - \frac{K-k_2}{K} \right]^{1/2} \right| \quad (54)$$

ein Wert für a von ca. 65. Unter Zuhilfenahme der Abb.23 folgt daraus eine Abweichung der Korrelationszeit τ_c von etwa 0,4% zu kleineren Werten hin. Diese Abweichung sollte im Rahmen der statistischen Meßgenauigkeit von ca. 1% nicht zu erkennen sein, wie der Verlauf der

drei Fitkurven in Abb.16 oder die Streuung der zu dieser Messung zugehörigen Punkte in Abb.22 bestätigt.

7.2.1.3. Brillouin-Streuung und andere Streumechanismen

Neben einem Beitrag zum inkohärenten Untergrund kann die Brillouin-Streuung ebenso zu einer weiteren Kurzzeitstörung der Korrelationsfunktion $\Gamma_n(\tau)$ führen. Während die die Brillouin-Streuung hervorrufenden spontanen Druckfluktuationen ("spontane Schallwellen") in der Flüssigkeit zu schnell verlaufen, um vom Korrelator mit einer kleinsten "sample-time" von $\Delta\tau = 50$ ns aufgelöst werden zu können ($\Delta\tau \gg 1/\omega_B$, ω_B = Brillouin-Linienverschiebung im Spektrum), bringt deren Dämpfung ebenfalls eine exponentielle Korrelationsfunktion hervor, die von der Form

$$\Gamma_B(\tau) = (1/2)r^2 \langle I_S \rangle^2 \exp(-2\tau/\tau_B) \quad (55)$$

ist und um die die Gleichung (53) noch erweitert werden muß (vgl. Simonsohn [109]). Da die Zentralfrequenz der Brillouin-Linie, ω_B , nicht mit der Frequenz des einfallenden Laserlichtes, ω_o , übereinstimmt, tritt die Brillouin-Streuung in der Korrelationsfunktion nur als Homodyn-Term auf. τ_B ist die Zeit, nach der eine einmal entstandene spontane Druckfluktuation im Mittel wieder abklingt; sie ist die inverse Größe zur Halbwertsbreite $\delta\omega_B$ der Brillouin-Linie im Spektrum.

Die Amplitude der Brillouin-Korrelationsfunktion, $(1/2)r^2 \langle I_S \rangle^2$, wird, wie die Amplitude des Homodyn-Terms der Rayleigh-Korrelationsfunktion, bei einer Messung über die Konstante k_2 reduziert. Weiterhin erscheint die Brillouin-Linie im Spektrum über ihre natürliche Breite $\delta\omega_B$ hinaus verbreitert, was mit einer beugungsbedingten Dispersion der Frequenz ω_B zusammenhängt, s.

Simonsohn [92]. Damit tritt in der Gleichung für $\Gamma_n(\tau)$ nicht die Zeit τ_B , sondern eine kleinere Zeit τ_B' auf.

$$\begin{aligned} \Gamma_n(\tau) = [I_o + (1+\tilde{r})\langle I_s \rangle]^2 + 2k_1 I_o \langle I_s \rangle \exp(-\tau/\tau_c) + \\ + k_2 \langle I_s \rangle^2 \exp(-2\tau/\tau_c) + (1/2)k_2 r^2 \langle I_s \rangle^2 \exp(-2\tau/\tau_B') \end{aligned} \quad (56)$$

Verglichen mit den spontanen Fluktuationen der Temperatur sind die spontanen Druckfluktuationen in der Flüssigkeit stärker gedämpft, so daß die Brillouin-Linie im Spektrum breiter erscheint als die Rayleigh-Linie und damit die charakteristische Zeit der Brillouin-Korrelationsfunktion, τ_B bzw. τ_B' , viel kleiner ist als die charakteristische Zeit τ_c der Rayleigh-Korrelationsfunktion [92]. Damit sollte sich die Störung bei der Messung der Temperaturleitfähigkeit auf die ersten Korrelator-Kanäle beschränken.

Verdeutlicht wird dieser Sachverhalt durch das in Abb.24 dargestellte Ergebnis einer Messung an Methanol bei Umgebungsbedingungen (eine Messung an Toluol liefert ein ähnliches Resultat, wegen des geringeren inversen Landau-Placzek-Verhältnisses jedoch mit geringerer Amplitude). Um das Kurzzeitverhalten der Korrelationsfunktion besser auflösen zu können, wurde für diese Messung eine "sample-time" von $\Delta t = 0,05 \mu s$ gewählt. Eine mittlere Zählrate der PMT-Pulse von etwa 10 kHz (bei einer Laserleistung von 360 mW) garantiert einen hohen Kontrast des Kurzzeitsignals. Daß es sich bei diesem Signal wirklich um die Brillouin-Korrelationsfunktion und nicht um irgendeinen anderen Effekt handelt, wird an zwei Punkten deutlich: Erstens wird die charakteristische Zeit dieser Funktion deutlich kleiner, wenn die in die Meßzelle einfallende Laserstrahlung fokussiert wird (s. Abb.25). In diesem Fall nämlich wird die Dispersion der Zentralfrequenz der Brillouin-Linie, ω_B , größer als bei einer Messung mit unfokussierter Strahlung, was zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Linie im Spektrum und damit zu einer kleineren Zeit τ_B' führt [92]. Ein zweites und noch weitaus stärkeres Indiz dafür, daß das in den Abbildungen 24 und 25 dargestellte Kurzzeitsignal aus der Brillouin-Streuung resultiert, folgt aus den von Simonsohn [109] durchgeführten Brillouin-Heterodyn-Messungen. Dabei wird dem Streulicht aus der Probe

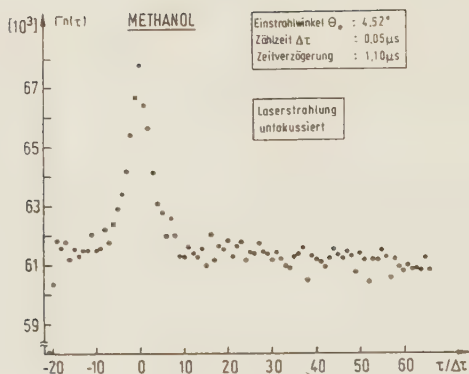


Abb. 24: Brillouin-Korrelationsfunktion des am Methanol gestreuten Lichtes (Homodyn-Experiment, Laserlicht unfokussiert)

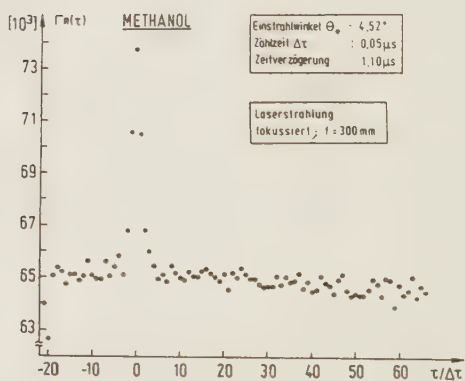


Abb. 25: Brillouin-Korrelationsfunktion des am Methanol gestreuten Lichtes (Homodyn-Experiment, Laserlicht fokussiert)

Referenzlicht überlagert, dessen Frequenz über einen akusto-optischen Modulator variiert wird. Bei einer ganz bestimmten Frequenz erscheint das Kurzzeitsignal gegenüber dem Signal bei anderen Frequenzen drastisch erhöht, was mit den in diesem Fall vorliegenden Heterodyn-Bedingungen zusammenhängt. Ein Vergleich der Frequenzänderung des Referenzlichtes vom ursprünglichen Wert ω_0 (Frequenz der Laserstrahlung) mit der Brillouin-Linienverschiebung im Spektrum, die sich sehr genau aus der bekannten Schallgeschwindigkeit von Methanol berechnen läßt, ergibt eine Übereinstimmung von besser als 99,8%, s. [109].

Überträgt man das in Abb.24 dargestellte Ergebnis auf die Rayleigh-Experimente zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit mit einer "sample-time" von etwa 0,3 bis 0,6 μ s (das Rayleigh-Signal macht sich in Abb.24 übrigens als leicht abfallender Untergrund bemerkbar), ist eine Störung in ein bis zwei Korrelator-Kanälen zu erwarten, die jedoch um so geringer wird, um so größer die Intensität des Referenzlichtes und um so kleiner das inverse Landau-Placzek- Verhältnis der untersuchten Substanz ist. Benutzt man z.B. bei der zu Abb.16 zugehörigen Toluol-Messung zur mathematischen Anpassung einen Fitbereich von Kanal 5-40, d.h. nimmt man, abgesehen von den negativen Werten, den zweiten Meßpunkt zur Anpassung hinzu, wird die Temperaturleitfähigkeit um etwa 2% zu groß ermittelt. Aus diesem Grunde werden die allerersten Korrelator-Kanäle zur Anpassung nicht mitbenutzt. Zu bemerken ist noch, daß der geringe Wert der Punkte $\Gamma_n(-20\Delta\tau)$ und $\Gamma_n(-21\Delta\tau)$ in Abbildung 24 und 25 auf einen Fehler des Korrelators zurückzuführen ist, der immer (und scheinbar auch bei anderen Korrelatoren des gleichen Typs) auftritt, wenn mit einer "sample-time" gearbeitet wird, deren Wert kleiner als 0,2 μ s beträgt.

Andere zeitliche Vorgänge im Streumedium, die ebenfalls eine Korrelationsfunktion hervorbringen, laufen i.a. viel zu schnell ab, um zu einer direkten Störung bei der Messung der Temperaturleitfähigkeit führen zu können (s. z.B. [110] oder auch [111]). Diese Korrelationsfunktionen mit ihren im Vergleich zur "sample-time" sehr kleinen charakteristischen Zeiten ($< 10^{-9}$ s) werden innerhalb einer "sample-time" herausgemittelt. Beispiele sind die Raman- oder die

Rayleigh-Wing-Streuung, die aus den schnellen, den inneren Freiheitsgraden der Flüssigkeitsmoleküle zuzuordnenden Fluktuationen resultieren.

7.2.2. Das Langzeitverhalten der Korrelationsfunktion beeinflussende Störgrößen

Eine Störung des Langzeitverhaltens der Korrelationsfunktion entsteht, wenn, unter der Voraussetzung idealer Heterodyn- Bedingungen, die einfache Exponentialfunktion mit ihrer charakteristischen Zeit τ_c von einer weiteren zeitabhängigen Funktion mit einer im Verhältnis zu τ_c großen charakteristischen Zeit überlagert wird. Man mißt in diesem Fall eine Zeit, die zwischen der Korrelationszeit τ_c und der die Langzeitkorrelationen charakterisierenden Zeit liegt und daher zu groß erscheint. Die Temperaturleitfähigkeit wird damit zu klein ermittelt.

7.2.2.1. Verunreinigungen in der Probe

Makroskopische Verunreinigungen in der Probe wie Staub etc. können sich bei hinreichend hoher Dichte der Teilchen über ihre "Brown'sche Bewegung" als eigener Diffusionsprozeß (mit zugehörigem großen τ_c , vgl. Kap.2.3.) im Streusignal bemerkbar machen. Wenige große Teilchen führen andererseits zu "Teilchenzahlschwankungen" im Streuvolumen und damit zu groben Schwankungen der Zählrate der PMT-Pulse, vgl. z.B. [112]. Beide Effekte bringen eine eigene, im Vergleich zur Rayleigh-Streuung langsam abfallende Korrelationsfunktion hervor und können somit einen störenden Einfluß auf die Bestimmung der (Rayleigh-) Korrelationszeit τ_c und damit der Temperaturleitfähigkeit nehmen. Mit den in Kap.6.1. beschriebenen Vorkehrungen zur Reinigung der Meßapparatur ist jedoch ein solcher Störeffekt im Rahmen der statistischen Meßgenauigkeit nicht beobachtet worden (vgl. Abb.22,

weiße Punkte). Auch chemische Verunreinigungen in der Probe tragen wegen ihrer geringen Konzentration (vgl. Kap.5) nicht zu einer Verfälschung des Meßergebnisses bei.

7.2.2.2. Intensitätsfluktuationen des Laserlichtes

Intensitätsfluktuationen des Laserlichtes führen zu Fluktuationen der Streulicht- und der Referenzlicht-Intensität. Dies kann bei einer Heterodyn-Messung - im Unterschied zum Homodyn-Experiment - trotz der geringen Fluktuationen der Laserlicht-Intensität von weniger als 1% |90| zu ernsthaften experimentellen Problemen führen, vgl. Fijnaut und van Rijswijk |113|.

Experimente mit nichtkorrelierter Strahlung (Streuung von Laserlicht an einer Streuglasscheibe) zeigen einen völlig horizontalen Verlauf der Korrelationsfunktion (s. Abb.19, Kurve (b)). Intensitätsfluktuationen des Laserlichtes, die sich bei dieser Art des Experimentes in einer Abweichung von der horizontalen Signallinie bemerkbar machen müßten, scheiden somit als Störgröße aus.

7.2.2.3. Richtungsschwankungen des Laserstrahls und mechanische Vibrationen der Versuchsanordnung

Ein in der bekannten Literatur noch nicht erwähnter Effekt, der nach den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen bei dem vorliegenden Meßverfahren eine wesentliche Rolle spielen kann, sind räumliche Schwankungen des Laserstrahls relativ zu den Meßzellenfenstern. Diese Schwankungen können über die Streuung der Laserstrahlung an den Fenstern im Zusammenhang mit deren statistischer Oberflächenstruktur ebenfalls zu Intensitätsfluktuationen des Referenzlichtes und damit zu störenden Langzeitkorrelationen führen. Abb.26 und Abb.27 zeigen die Ergebnisse zweier Messungen an Toluol, die mit einer im Vergleich zur Korrelationszeit der Rayleigh-Korrelationsfunktion, die in der

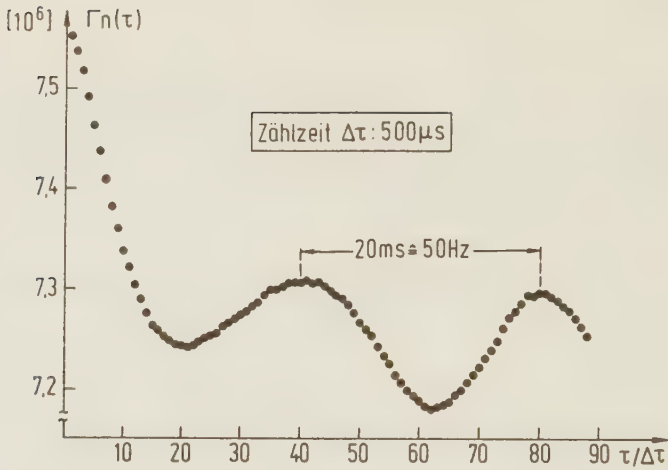


Abb. 26: Langzeitkorrelationsfunktion des am Toluol gestreuten Lichtes (Lichtquelle: Ar-Ionen Laser)

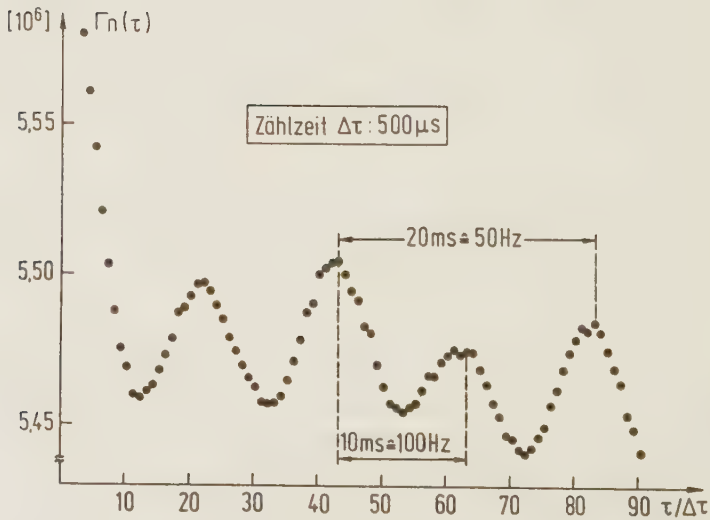


Abb. 27: Langzeitkorrelationsfunktion des am Toluol gestreuten Lichtes (Lichtquelle: Ar-Ionen Laser); der Unterschied zum Kurvenverlauf in Abb.26 resultiert aus der Tatsache, daß der Laserstrahl hier an einer etwas anderen Stelle der Meßzellenfenster gestreut hat

Größenordnung von $10 \mu\text{s}$ liegt, großen "sample-time" von $\Delta\tau = 500 \mu\text{s}$ durchgeführt worden sind. Zu erkennen ist in beiden Fällen eine deutliche, sinusförmige Korrelation der Meßpunkte.

Daß dieser Effekt nichts mit der Probe (hier: Toluol) zu tun hat, läßt sich zeigen, indem in einem anderen Experiment die Laserstrahlung z.B. an den Gewindegängen einer Schraube oder auch an den Fenstern einer leeren Meßzelle gestreut wird. Auch in diesen Fällen ist ein gleicher sinusförmiger Verlauf der Korrelationsfunktion zu beobachten, wobei es aber bei dem Streuexperiment an der Schraube i.a. zu einer höheren Amplitude der Sinusfunktion kommt, was mit der unterschiedlichen Oberflächenstruktur der Schraube und der Meßzellenfenster zusammenhängt. Bei Streuung der Laserstrahlung an der Streuglasscheibe ist die Amplitude wegen der dort vorliegenden sehr gleichmäßig strukturierten und recht glatten Oberfläche derart gering, daß ein störender Einfluß in dem Zeitbereich, in dem auch die Rayleigh-Messungen zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit durchgeführt werden, nicht zu erwarten ist, was sich auch bei Kurve (b) in Abb.19 zeigt.

Der in den Abbildungen 26 und 27 auftretende Unterschied im zeitlichen Verlauf der Korrelationsfunktion (in Abb.27 ist neben der 50 Hz-Schwingung noch eine Zeitabhängigkeit von 100 Hz zu erkennen), läßt sich folgendermaßen erklären: Durchstößt der Laserstrahl die Meßzellenfenster derart, daß er relativ zu den Fenstern dauernd mit einer Frequenz von 50 Hz von einer Position mit großer Streuung zu einer Position mit kleiner Streuung und umgekehrt wandert, führt dies zu einer Fluktuation der an den Fenstern gestreuten Intensität mit einer Frequenz, die auch in der Korrelationsfunktion auftritt und ebenfalls 50 Hz beträgt. Bewirken die 50 Hz-Schwankungen des Laserstrahls relativ zu den Meßzellenfenstern aber, daß dieser von einer Position mit z.B. großer Streuung über eine Position mit kleiner Streuung zu einer Position mit wiederum großer Streuung wandert, führen diese zu Fluktuationen der gestreuten Intensität mit einer Frequenz von 100 Hz. Wird das Laserlicht dabei an den Positionen mit großer Streuung etwas unterschiedlich intensiv gestreut, ist die Amplitude der Sinusfunktion, abgesehen von eventuellen "Dämpfungseffekten", nicht

einheitlich groß, wie in Abb.27 zu erkennen ist. Je nachdem, an welcher Stelle der Durchstoß des Laserstrahls durch die Fenster der Meßzelle erfolgt, ist sowohl der eine (Abb.26) als auch der andere Fall (Abb.27) möglich.

Der starke Abfall am Anfang der in den Abbildungen 26 und 27 dargestellten Funktionen, dessen Zustandekommen noch nicht völlig geklärt ist und etwas mit einer Dämpfung der Fluktuationen zu tun haben könnte, würde den Langzeitbereich der Korrelationsfunktion, die sich bei der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit mit einer "sample-time" von kleiner als 1 μ s ergibt, stören. Messungen haben gezeigt, daß diese Störung in einzelnen Fällen so groß werden kann (z.B. bei einer verhältnismäßig großen Oberflächenrauigkeit oder größeren Fehlstellen der Meßzellenfenster), daß die Temperaturleitfähigkeit bis zu 20% zu klein bestimmt wird. Reproduzierbar ist dieser Fehler jedoch nicht; es ist bei Nutzung der gleichen Fenster sogar möglich, fehlerfreie Meßergebnisse zu erhalten. Letzteres geschieht genau dann, wenn der Laserstrahl zufällig an einer "guten" Stelle der Fenster streut.

Ob die Langzeitkorrelationen schließlich ihre Ursache in Richtungsschwankungen des Laserstrahls selbst oder in Vibrationen der Meßzelle haben, die beide zu einer relativen Bewegung des Laserstrahls gegenüber der Meßzelle führen, läßt sich nicht mit absoluter Sicherheit sagen. Es spricht aber vieles dafür, daß hauptsächlich die erstgenannten Richtungsschwankungen an dem Störeffekt beteiligt sind. Z.B. kann eine externe Übertragung einer 50 Hz-Schwingung auf den gesamten Versuchsaufbau (z.B. über den Fußboden des Labors) so gut wie ausgeschlossen werden, da sich die Amplituden der Langzeit-Korrelationsfunktion nicht merklich unterscheiden, egal, ob die Experimente mit oder ohne Einsatz der pneumatischen Rollbalgisolatoren durchgeführt werden. Mit dem Einsatz der Isolatoren besitzt der gesamte schwingungsfähige Versuchsaufbau eine Eigenfrequenz von gemessenen 4-5 Hz, so daß eine eventuell übertragene 50 Hz-Schwingung im Vergleich zum Experiment ohne Einsatz der Isolatoren eine Dämpfung der Amplitude auf etwa 3,5% vom ursprünglichen Wert erfahren sollte, wie der Dämpfungskurve in Abb.28 zu entnehmen ist.

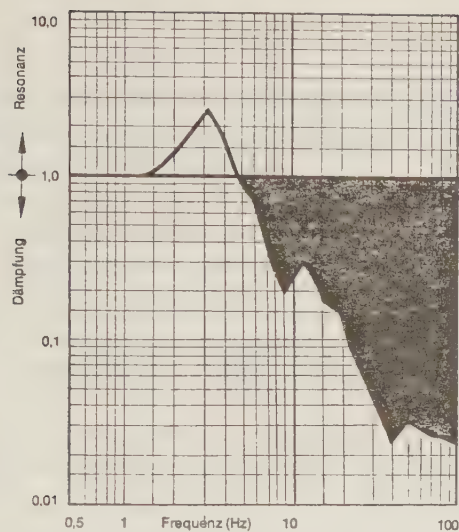


Abb. 28: Typische Dämpfungskurve eines schwingungsfähigen, auf pneumatischen Rollbalg-Isolatoren aufliegenden Versuchsaufbaus

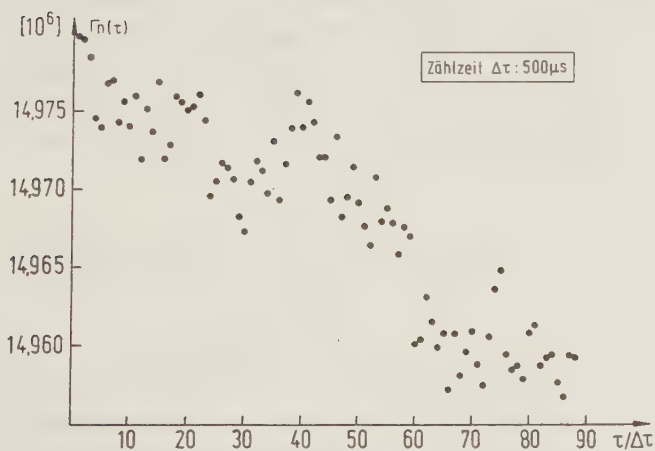


Abb. 29: Langzeitkorrelationsfunktion des am Toluol gestreuten Lichtes (Lichtquelle: He-Ne Laser)

Auch die Möglichkeit, daß der Laser Schwingungen auf die Arbeitsplatte überträgt, die ja nicht durch die Schwingungsisolatoren gedämpft werden und die sich bis zur Meßzelle fortpflanzen könnten, ist nicht sehr wahrscheinlich. Dies läßt sich aus Langzeitexperimenten schließen, wobei als Streulichtquelle ein He-Ne Laser benutzt wurde. Die Amplitude der so gemessenen Langzeit-Korrelationsfunktion ist um einige Größenordnungen geringer als bei den Messungen mit dem Ar-Ionen Laser (s. Abb.29), obwohl dieser auch bei der Messung mit dem He-Ne Laser als eventueller Schwingungserzeuger eingeschaltet war.

Für die Messungen zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit erweist es sich als nicht unbedingt notwendig, mit letzter Gewißheit zu entscheiden, wodurch es zu der Relativbewegung des Laserstrahls gegenüber den Meßzellenfenstern kommt. Werden sowohl die inneren als auch die äußeren Fensterflächen auf eine Planität von etwa einem Zehntel der Laserwellenlänge ($\lambda/10$) poliert, ist im Rahmen der statistischen Meßgenauigkeit keine Langzeitstörung der Rayleigh-Korrelationsfunktion mehr festzustellen (vgl. Abb.22, weiße Punkte), da durch die Politur auch Unebenheiten in kleinen Bereichen der Fensterflächen geglättet werden (die zu den Abbildungen 26 und 27 zugehörigen Ergebnisse wurden unter Nutzung von nicht polierten Fenstern gewonnen). Zu beachten ist in diesem Fall nur noch, daß die Flächen der Fenster frei von größeren Staubpartikeln sind, da auch diese zu größeren Fluktuationen der Referenzlicht-Intensität Anlaß geben können, wenn sie zufällig vom Laserstrahl "getroffen" werden.

7.2.3. Weitere Fehlermöglichkeiten

Durch die Beugung des Referenzlichtes an den Lochblenden (hauptsächlich an der hinter der Meßzelle befindlichen) hat man es nicht mit einem festen Streu- bzw. Einstrahlwinkel θ_s bzw. θ_e zu tun, sondern mit einem begrenzten Spektrum von Winkeln. Damit kommt es zu einer Dispersion des Streuvektors, so daß als Ergebnis für die gemessene Korrelationsfunktion nicht nur eine zu einem bestimmten

Streuvektorbetrag zugehörige Exponentialfunktion, sondern eine Überlagerung von vielen Exponentialfunktionen mit leicht unterschiedlichen $(1/e)$ -Abfallszeiten folgt.

Wegen der quadratischen Abhängigkeit der Korrelationszeit vom Streuvektor (s. Gl.(27)) mißt man ein τ_c' , das vom wahren Wert τ_c nach

$$\tau_c' = \tau_c \left[1 + \frac{3}{4} (\Delta\theta_e / \theta_e)^2 \right] \quad (57)$$

abweicht, vgl. z.B. Corti und Degiorgio [18]. θ_e ist der Einstrahlwinkel, der sich aus den in Kap.4.1. dargestellten geometrischen Betrachtungen ergibt. Die Breite des Winkelspektrums, $\Delta\theta_e$, bestimmt sich aus dem Abstand der ersten Beugungsminima bei Beugung an der Kreisblende zu [114]

$$\Delta\theta_e = 1,22 \lambda_o / \phi \quad (58)$$

wobei λ_o die Wellenlänge des einfallenden Laserlichtes und ϕ der Durchmesser der Lochblende ist. Im Rahmen dieser Arbeit beträgt der Unterschied zwischen τ_c' und τ_c im ungünstigsten Fall ($\phi = 1,4$ mm, $\theta_e = 4^\circ$) etwa 0,003% und ist daher zu vernachlässigen.

8. Statistischer Meßfehler und Versuchsdauer

Eine weitere Einflußgröße für die erzielbare Genauigkeit der Meßergebnisse ist die Dauer der Messung, die Meßzeit. Da die Auslösung von Photoelektronen aus der Photokathode der PMTs ein statistischer Prozeß ist (s. Kap.3.2.3.), stellt auch der Inhalt der Korrelator-Kanäle eine statistische Größe dar. Im Falle idealer Heterodyn-Bedingungen, so wie sie im Rahmen dieser Arbeit in guter Näherung vorliegen, ist die Standardabweichung der Korrelationszeit, $\sigma(\tau_c)$, proportional zu (vgl. z.B. Jakeman [101])

$$\sigma(\tau_c) \sim [\langle I_s \rangle (t_M)^{1/2}]^{-1} \quad (59)$$

Der Proportionalitätsfaktor hängt hauptsächlich von den räumlichen und zeitlichen Kohärenzbedingungen sowie von der Wahl des "cliplevels" ab und läßt sich den Arbeiten von Jakeman [101] und Jakeman et al. [115] entnehmen. Die statistische Genauigkeit einer Messung erhöht sich demnach proportional zur Wurzel aus der Meßzeit t_M und zur mittleren von den PMTs erfaßten Streulicht-Intensität aus der Probe $\langle I_s \rangle$, wogegen die Intensität des Referenzlichtes I_o keinen Einfluß auf die Meßgenauigkeit hat. Die mittlere Streulicht-Intensität wiederum ist proportional zur absoluten Temperatur T der Probe und hängt weiterhin von deren isothermen Kompressibilität χ_T , dem Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck (c_p) und konstantem Volumen (c_v), $\gamma = c_p / c_v$, und dem Quadrat der Dichte ρ ab [116],

$$\langle I_s \rangle \sim \rho^2 k_B T \chi_T (1-1/\gamma) \quad (60)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante darstellt. Mit den Werten aus Tabelle 3 ergibt sich bei Umgebungsbedingungen ($T = 293,15$ K, $p = 0,1$ MPa) ein Verhältnis der mittleren Streulicht-Intensitäten von Toluol und Methanol von etwa 1,4.

Die Standardabweichung der Korrelationszeit τ_c wird mit Hilfe des in Kap.6.2. beschriebenen Anpassungsprogramms aus der Streuung der Inhalte der Korrelator-Kanäle berechnet. Unter der Voraussetzung einer recht

exakten Justierung der Meßzelle und der optischen Komponenten, was dazu führt, daß möglichst viel Streulicht aus der Probe von den PMTs erfaßt wird, läßt sich bei einer Meßzeit von ungefähr einer halben Stunde eine Standardabweichung von ca. 1% erzielen. Die Justierung muß dabei um so sorgfältiger durchgeführt werden, um so geringer der Streuquerschnitt der zu untersuchenden Flüssigkeit ist. Die Versuchsdauer, die sich aus der eigentlichen Meßzeit, der Zeit zur Stabilisierung eines neuen Temperatur- und Druckpunktes (s. Kap.6.1.) und der Zeit zur Justierung zusammensetzt, liegt bei etwa 1 bis 1,5 Stunden (die Zeit zur Justierung beträgt bei Messungen an Toluol ca. 15 Minuten, während sie bei Messungen an Methanol wegen des dort vorliegenden geringeren Streuquerschnittes bis zu 40 Minuten betragen kann).

9. Meßergebnisse für Toluol und Methanol

9.1. Temperatur- und Druckabhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit

Abb.30 zeigt die Temperaturleitfähigkeit α von Toluol in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei die Meßwerte in einem Temperaturbereich von 20 bis 150°C und bei zwei verschiedenen Drücken, $p = 0,10$ MPa und $p = 1,15$ MPa, aufgenommen wurden.

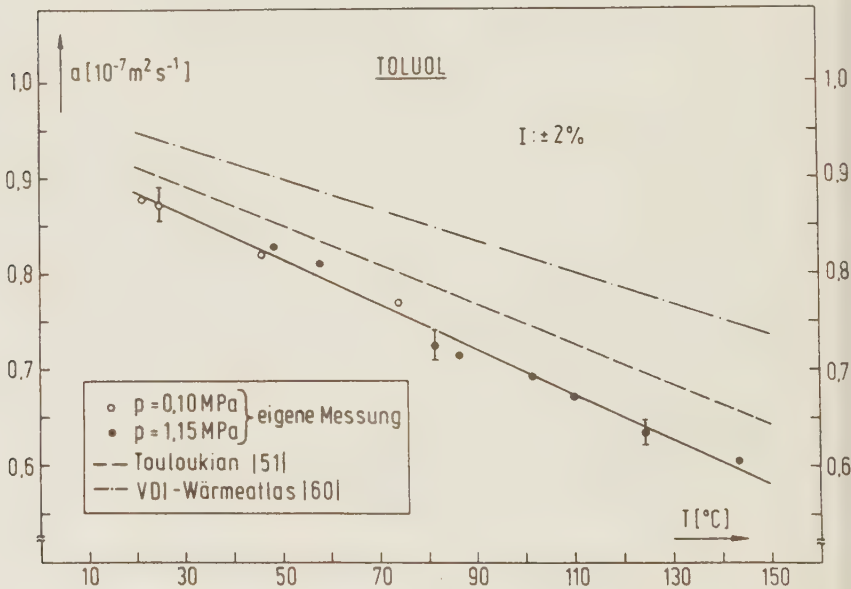


Abb. 30: Gemessene Temperaturabhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit von Toluol und Vergleich mit Daten aus Tabellenwerken

Zum Vergleich ist in Abb.30 der Verlauf der Temperaturleitfähigkeit, der sich mit den in Abb.31 dargestellten Daten für die spezifische Wärmekapazität c_p und die Dichte ρ aus den im Tabellenwerk von Touloukian [51] und im VDI-Wärmeatlas [60] angegebenen Werten für die

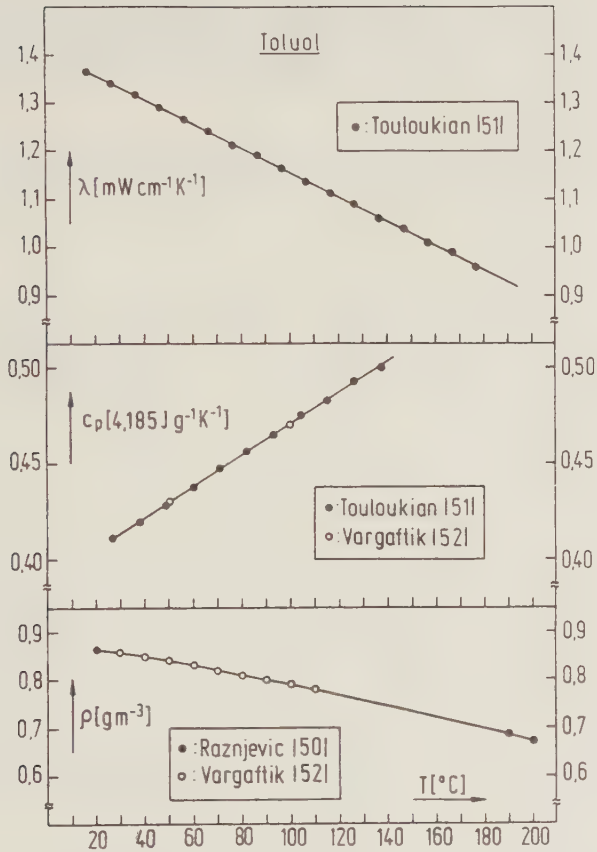


Abb. 31: Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ , isobaren spezifischen Wärmekapazität c_p und Dichte ρ von Toluol: Daten aus Tabellenwerken

Wärmeleitfähigkeit λ berechnen läßt, mit aufgeführt. Obwohl die Dichte ρ mit steigender Temperatur einen leicht nichtlinearen Verlauf zeigt, läßt sich der Verlauf der Temperaturleitfähigkeit in guter Näherung als linear angeben.

Eine lineare Temperaturabhängigkeit der Meßwerte vorausgesetzt,

$$a = a_0 - a_1 T \quad (61)$$

ergibt sich als Ergebnis einer linearen Regression ein Temperaturgradient a_1 von $(2,35 \pm 0,08) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{sK}$ und eine Konstante a_0 von $(1,57 \pm 0,03) \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (T in $[\text{K}]$) bzw. von $(0,93 \pm 0,03) \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (T in $[\text{°C}]$). Mit einer Anpassung an die Meßwerte über ein Polynom der Form

$$a = a_2 - a_3 T + a_4 T^2 \quad (62)$$

bestimmt sich a_2 zu $1,76 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, a_3 zu $3,39 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{sK}$ und a_4 zu $1,46 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{sK}^2$. Die Abweichung dieser Fitkurve vom linearen Verlauf nach Gleichung (61) beträgt im hier betrachteten Temperaturbereich im Mittel weniger als 0,2%; die maximale Abweichung ergibt sich bei $T = 150^\circ\text{C}$ zu 0,85%. Im Rahmen der hier vorliegenden mittleren Meßgenauigkeit von 1% (vgl. Kap.9.2.) ist somit der lineare Ansatz für die Temperaturabhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit von Toluol gerechtfertigt.

Die mit den in Touloukian [51] und dem VDI-Wärmeatlas [60] angegebenen Daten berechneten Werte für die Temperaturleitfähigkeit liegen zu hoch, wobei die Abweichung von den mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie erzielten Meßwerten mit zunehmender Temperatur größer wird (mit der Werten aus [51] ergeben sich Abweichungen bis zu 11% und mit den Werten aus [60] sogar bis zu 27%). Daten aus anderen Tabellenwerken, wie z.B. denen von Vargaftik [52] oder Landolt-Börnstein [61], haben ähnlich große Abweichungen zur Folge, vgl. auch Kap.2.2. Neuere Meßwerte für die Wärmeleitfähigkeit, die von Braun [2] und von Leidenfrost [49] angegeben werden, führen nach Umrechnung auf die Temperaturleitfähigkeit zu Abweichungen von den

mit PKS bestimmten Werten, die bis zu Temperaturen von 150°C nicht mehr als 3% betragen. Unter Berücksichtigung der Unsicherheit der in [51] angegebenen Werte für die spezifische Wärmekapazität von etwa 4% liegt eine gute Übereinstimmung mit den PKS-Daten vor.

Abb.32 zeigt die Temperaturleitfähigkeit von Methanol in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Meßwerte sind in einem Temperaturbereich von 20 bis 150°C bei Drücken von 0,10 und 4,30 MPa aufgenommen worden.

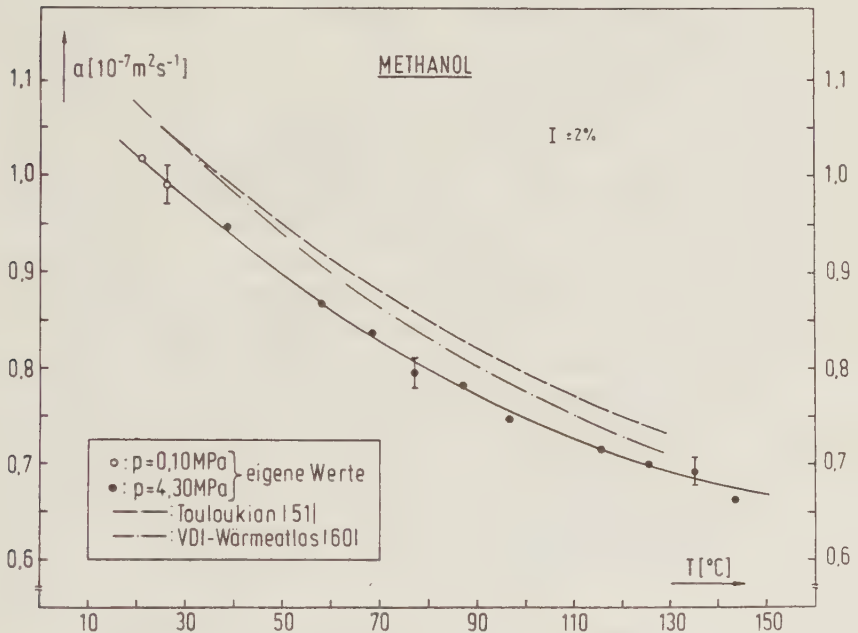


Abb. 32: Gemessene Temperaturabhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit von Methanol und Vergleich mit Daten aus Tabellenwerken

Ein linearer Ansatz für die Temperaturabhängigkeit der Werte würde zu größeren Abweichungen der Meßpunkte von der Fitkurve führen. Eine Anpassung der Form

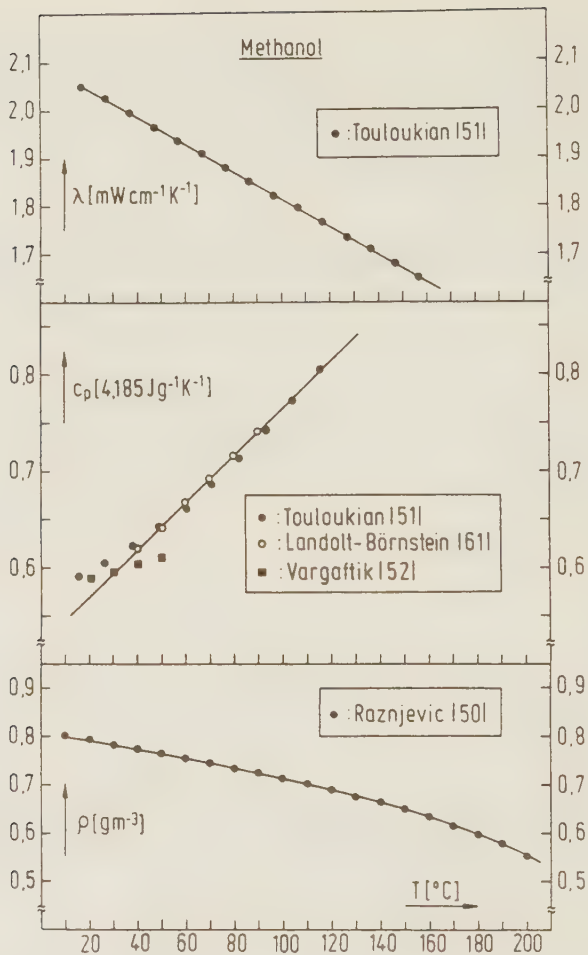


Abb. 33: Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ , isobaren spezifischen Wärmekapazität c_p und Dichte ρ von Methanol: Daten aus Tabellenwerken

$$a = \hat{a}_2 - \hat{a}_3 T + \hat{a}_4 T^2 \quad (63)$$

liefert $\hat{a}_2 = 3,58 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $\hat{a}_3 = 12,91 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{sK}$, $\hat{a}_4 = 14,24 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{sK}^2$ und gibt das Temperaturverhalten der Meßwerte recht gut wieder. Der Grund, warum hier eine lineare Anpassung zu fehlerhaften Ergebnissen führt, liegt in dem stärker "gekrümmten" Temperaturverlauf der Dichte ρ von Methanol (s. Abb.33).

Benutzt man zur Berechnung der Temperaturleitfähigkeit die von Landolt-Börnstein [61] angegebenen Werte für die spezifische Wärmekapazität c_p (Abb.33), erhält man mit den bei Touloukian [51] und im VDI-Wärmeatlas [60] angegebenen Daten für die Wärmeleitfähigkeit ebenfalls eine nichtlineare Temperaturabhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit, die ähnlich der für die mit PKS bestimmten Werte ist (mit den Daten für die Wärmeleitfähigkeit aus [51] ist die Übereinstimmung des Temperaturverlaufes sogar sehr gut). Wie schon bei den Ergebnissen von Toluol liegen die Tabellenwerte auch hier etwas zu hoch. Würde man die c_p -Werte aus Touloukian [51] oder Vargaftik [52] zur Berechnung der Temperaturleitfähigkeit benutzen, würde der Verlauf der Vergleichskurven in Abb.32 nicht mehr annähernd mit den Meßpunkten übereinstimmen. Neuere, mit herkömmlichen Methoden bestimmte Werte für die Wärmeleitfähigkeit führen - wie schon bei Toluol - bis zu einer Temperatur von 50°C zu einer Übereinstimmung mit den PKS-Werten von etwa 3%, vgl. Jamieson und Cartwright [35] oder auch Raal und Rijdsdijk [47]. Bei höheren Temperaturen lassen sich in der neueren bekannten Literatur keine Meßwerte für die Wärmeleitfähigkeit von Methanol mehr finden.

Abb.34 zeigt abschließend für zwei verschiedene Temperaturen die Druckabhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit von Toluol und Methanol in einem Druckbereich von 1 bis 11 MPa. Im Rahmen der hier vorliegenden Meßgenauigkeit (s. Kap.9.2.) ist keine Abhängigkeit zu erkennen; die Temperaturleitfähigkeit bleibt bei Änderung des Druckes konstant.

Eine Zusammenstellung sämtlicher Meßwerte mit den zugehörigen Meßzeiten t_M und den statistischen Genauigkeiten bei Anpassung an fast den gesamten Zeitbereich der Korrelationsfunktion (vgl. Kap.6.2.), $\sigma(\tau_0)$,

findet sich in den Tabellen 4 und 5. Die Werte 1-4 in Tabelle 4 und 1-2 in Tabelle 5 gehen auf ältere Messungen zurück; aus diesem Grunde sind die zugehörigen Meßzeiten noch relativ lang bzw. die statistischen Genauigkeiten noch relativ gering.

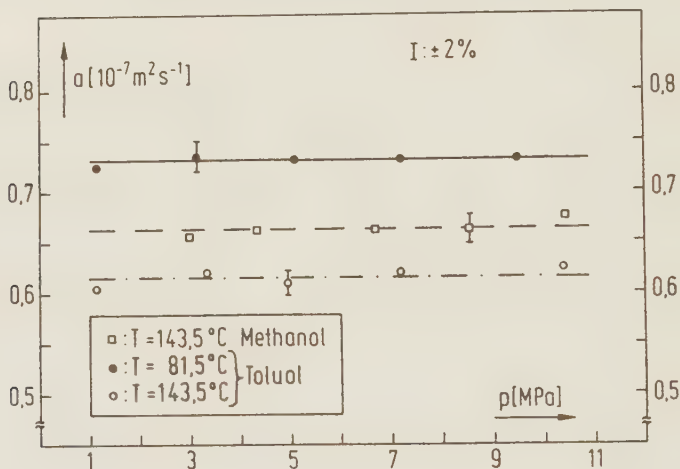


Abb. 34: Gemessene Druckabhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit von Toluol und Methanol

Nr.	p [MPa]	T [°C]	a [$10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]	t _M [min]	$\sigma(\tau_c)$ [%]
1	0,10	21,5	0,878	106	0,8
2	0,10	25,0	0,875	135	0,7
3	0,10	47,0	0,820	429	0,7
4	0,10	74,0	0,769	844	0,8
5	1,15	48,5	0,826	60	0,8
6	1,15	58,0	0,810	48	0,5
7	1,15	81,5	0,725	44	0,6
8	1,15	86,5	0,716	49	0,8
9	1,15	101,5	0,691	35	0,5
10	1,15	110,0	0,672	42	0,6
11	1,15	124,5	0,636	27	0,4
12	1,15	143,5	0,605	55	0,6
13	3,14	81,5	0,735	36	0,7
14	3,35	143,5	0,621	47	0,8
15	4,97	143,5	0,610	26	0,6
16	5,09	81,5	0,734	44	0,7
17	7,20	81,5	0,733	45	0,8
18	7,20	143,5	0,620	56	0,5
19	9,50	81,5	0,732	31	0,7
20	10,40	143,5	0,627	49	0,7

. Tabelle 4: Meßergebnisse für die Temperaturleitfähigkeit von Toluol

Nr.	p [MPa]	T [°C]	a [$10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]	t _M [min]	σ(τ _c) [%]
1	0,10	21,0	1,017	1254	1,9
2	0,10	26,0	0,988	655	1,9
3	4,30	38,5	0,949	105	0,7
4	4,30	58,0	0,867	78	0,6
5	4,30	68,5	0,837	103	1,0
6	4,30	77,0	0,795	92	0,4
7	4,30	87,0	0,783	75	0,9
8	4,30	96,5	0,747	43	0,6
9	4,30	115,5	0,715	51	0,4
10	4,30	125,5	0,708	46	0,8
11	4,30	135,0	0,693	57	0,3
12	4,30	143,5	0,662	46	0,6
13	3,00	143,5	0,656	60	0,4
14	6,70	143,5	0,664	28	0,5
15	8,55	143,5	0,662	30	0,5
16	10,45	143,5	0,676	117	0,3

Tabelle 5: Meßergebnisse für die Temperaturleitfähigkeit von Methanol

9.2. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

In Abb.35 ist die prozentuale Abweichung der Meßwerte für die Temperaturleitfähigkeit von Toluol von den Werten der linearen Anpassung in Abb.30, $\Delta a/a$, und damit ein Maß für die Reproduzierbarkeit der einzelnen Meßergebnisse dargestellt. Bei einer mittleren Abweichung von ca. 0,9% weichen die Ergebnisse maximal 2% von der Fitkurve ab. Abb.36 zeigt den gleichen Sachverhalt wie Abb.35 für die Abweichung der Resultate für die Temperaturleitfähigkeit von Methanol von der Ausgleichskurve. Hier beträgt die mittlere Abweichung 0,7%, wobei der maximale Unterschied von der Fitkurve 1,75% beträgt.

Daß die mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie erzielbaren Werte für die Temperaturleitfähigkeit innerhalb eines Bereiches von $\pm 2\%$ reproduzierbar sind, zeigen auch die in Abb.34 dargestellten Resultate für die Druckabhängigkeit der Meßwerte. Auch hier ist die Abweichung der Daten von den den Mittelwert repräsentierenden Kurven in jedem Fall kleiner als 2%, wobei ein mittlerer Unterschied von etwa 0,8% gegeben ist.

Abb.37 und Abb.38 zeigen typische Ergebnisse zweier Messungen an Toluol und Methanol. Um eventuelle systematische Abweichungen der Korrelationsfunktion von einer einfachen Exponentialfunktion erkennen zu können, wird die Funktion neben einer Anpassung an fast den gesamten Zeitbereich (Fitbereich (c): Kanäle 5-70) auch an den Kurzzeitbereich (Fitbereich (a): Kanäle 5-40) und an den Langzeitbereich (Fitbereich (b): Kanäle 15-70) angepaßt, vgl. auch Kap.6.2. Im Rahmen der statistischen Genauigkeit der sich durch die Anpassungen an die verschiedenen Zeitbereiche ergebenden Ergebnisse von etwa 1% lassen sich bei beiden Messungen keine Unterschiede in den Werten für die Korrelationszeit τ_c feststellen, was mit den Ergebnissen der in Kap.7.2. durchgeführten Untersuchungen systematischer Meßfehler übereinstimmt (vgl. insbesondere Abb.22, weiße Punkte). τ_c ist somit auf 1% genau bestimmbar. Ob noch Störungen vorhanden sind, die zu systematischen Abweichungen der Korrelationsfunktion von einer einfachen Exponentialfunktion von kleiner als 1% führen, ist im Rahmen

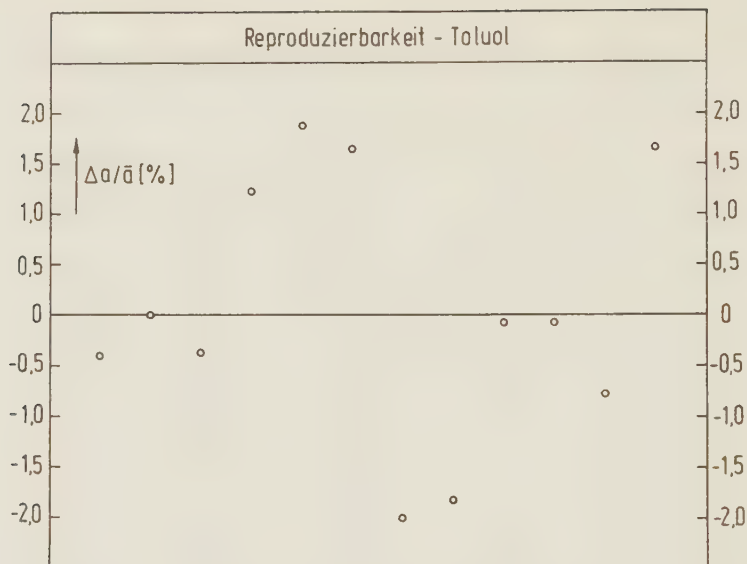


Abb. 35: Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von Toluol: Prozentuale Abweichung der Meßwerte für die Temperaturleitfähigkeit von den Werten der linearen Anpassung über die Temperatur

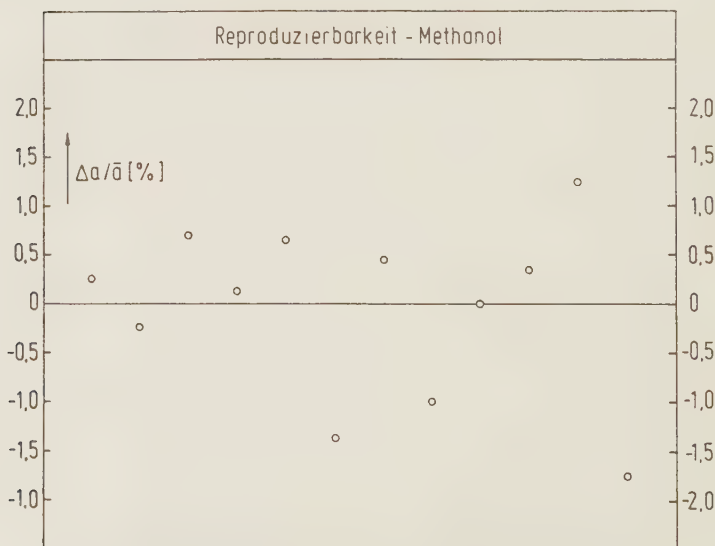


Abb. 36: Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von Methanol: Prozentuale Abweichung der Meßwerte für die Temperaturleitfähigkeit von den Werten der linearen Anpassung über die Temperatur

Abb. 37: Kreuzkorrelationsfunktion des am Toluol gestreuten Lichtes. Für Kurve (a) wurde eine mathematische Anpassung an den Kurzzeitbereich, Kanäle 5-40, für Kurve (b) eine solche an den Langzeitbereich, Kanäle 15-70, und für Kurve (c) eine an fast den gesamten Zeitbereich, Kanäle 5-70, vorgenommen.

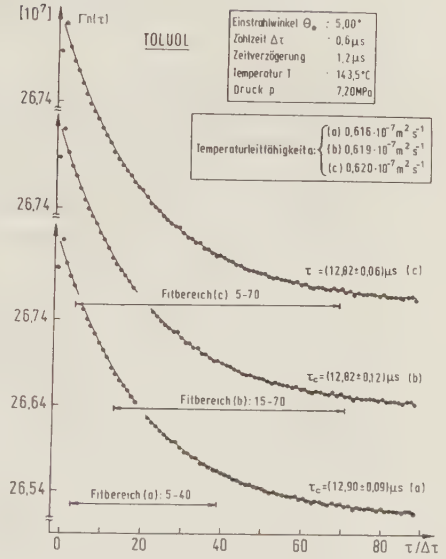
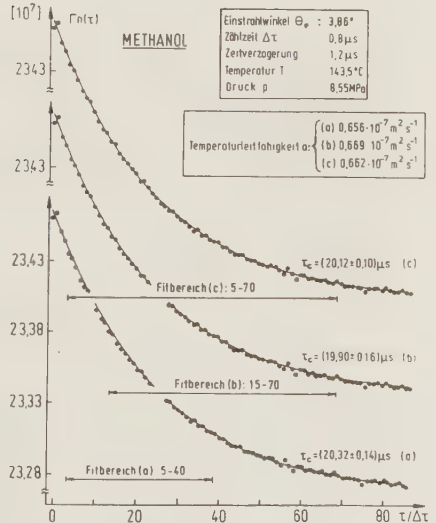


Abb. 38: Kreuzkorrelationsfunktion des am Methanol gestreuten Lichtes. Für Kurve (a) wurde eine mathematische Anpassung an den Kurzzeitbereich, Kanäle 5-40, für Kurve (b) eine solche an den Langzeitbereich, Kanäle 15-70, und für Kurve (c) eine an fast den gesamten Zeitbereich, Kanäle 5-70, vorgenommen.



dieser Arbeit nicht mehr untersucht worden.

Unter Berücksichtigung der Ungenauigkeit bei der Messung des Einstrahlwinkels θ_e von bis zu 0,5% (vgl. Kap.7.1.) ist der Wert der Temperaturleitfähigkeit nach Gl.(39) und Gl.(43) mit einer maximalen Ungenauigkeit von 2% versehen, was mit den Ergebnissen der Abb.en (34)-(36) übereinstimmt. Der mittlere (d.h. wahrscheinliche) Fehler, der nach einer einzelnen Messung zu erwarten ist, beträgt nur etwa 1% (vgl. Abb.en (34)-(36)).

Eine wesentliche Verbesserung der Meßgenauigkeit läßt sich durch eine genauere Winkelmessung erreichen. Mit einem von Lastovka und Benedek [72] benutzten Verfahren, nämlich die Winkelmessung über die spektroskopische Bestimmung der Frequenz von extern angeregten Schallwellen in der Probe durchzuführen, erreicht man lt. Aussage der Autoren eine Genauigkeit von 0,002°. Die dadurch bedingte Ungenauigkeit des Ergebnisses für die Temperaturleitfähigkeit würde im Zusammenhang mit den hier benutzten Winkeln nur noch etwa 0,1% statt 1% betragen.

10. Zusammenfassung

Die Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten ist für viele technische Anwendungen ein besonders wichtiger Stoffwert. Dennoch stehen genaue Meßdaten bisher nur in sehr unzureichendem Maße zur Verfügung. Den Grund hierfür findet man in den Schwierigkeiten herkömmlicher Meßtechniken, die sich vor allem durch das Vorliegen der Untersuchungssubstanz im thermodynamischen Nichtgleichgewicht in Wärmeverlusten durch Leitung, Strahlung und freie Konvektion äußern.

Im Rahmen der Photonenkorrelationsspektroskopie ermöglichen demgegenüber die lokalen statistischen Temperaturfluktuationen in der Probe die relativ schnelle Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit optisch transparenter Flüssigkeiten im thermodynamischen Gleichgewicht über die zeitliche Analyse des Rayleigh-Streulichtes ohne vorherige Eichprozeduren sowie nachträgliche Korrekturen. Die Methode besteht in der Messung der Korrelationsfunktion der Streulicht-Intensität. Typische Probleme im Zusammenhang mit herkömmlichen Meßverfahren werden vermieden.

Verglichen mit anderen Diffusionsprozessen, die mit der Photonenkorrelationsspektroskopie untersucht werden (Teilchendiffusion in Suspensionen, Konzentrationsdiffusion in Flüssigkeitsgemischen), bringt die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit besondere Probleme mit sich, da hier (außerhalb des kritischen Bereiches) äußerst schwache Streulichtsignale und recht schnelle Prozesse zu verfolgen sind. Dies führt zu Experimenten bei Streuwinkeln von nur wenigen Grad, so daß statt nach der Homodyn-Methode nach der Heterodyn-Methode gemessen werden muß, was wie folgt geschieht:

Strahlung eines Ar-Ionen Lasers fällt in die mit der Probe gefüllte Meßzelle; das unter einem Streuwinkel von etwa $3-5^\circ$ gestreute Licht wird mit Photomultipliern detektiert, deren Signale mit einem Korrelator (Malvern K7023) weiterverarbeitet werden. An den Meßzellenfenstern gestreutes ursprüngliches Laserlicht dient als Referenzlicht für das Heterodyn-Verfahren und erzeugt durch Interferenz

mit dem Streulicht aus der Probe einen kohärenten Untergrund zur Korrelationsfunktion. Der Streuvektor läßt sich hinreichend genau nur über den äußeren Einstrahlwinkel bestimmen, so daß auf die Kenntnis des Brechungsindices der Untersuchungsflüssigkeit, dessen Messung bei hohen Drucken und Temperaturen Schwierigkeiten bereiten könnte, verzichtet werden kann.

Die Heterodyn-Korrelationsfunktion des gestreuten Lichtes ist eine einfache Exponentialfunktion mit einem konstanten Untergrund, aus deren $(1/e)$ -Abfallszeit sich die Temperaturleitfähigkeit der untersuchten Probe bei Kenntnis des Streuvektorbetrages bestimmen läßt. Systematische Störungen während der Messung werden durch Abweichungen der Korrelationsfunktion vom Einfach-Exponentialverhalten angezeigt.

Störeinflüsse durch Selbstkorrelationen des Detektorsystems werden durch die Nutzung von zwei symmetrisch angeordneten Photomultipliern im Zusammenhang mit Kreuzkorrelation anstatt Autokorrelation hinreichend stark reduziert.

Ein zusätzlicher Homodyn-Anteil der Korrelationsfunktion stellt bei einem Signalkontrast von nicht mehr als 2% im Rahmen der statistischen Meßgenauigkeit keine Störgröße dar. Eine üblicherweise durchgeführte Abschätzung dieser Störung aus dem Kontrast der Messung führt jedoch wegen eines neben dem kohärenten Untergrund vorliegenden inkohärenten Untergrundes zu falschen Ergebnissen, so daß ein durch den Homodyn-Term bedingter Fehler aufgrund dieser Abschätzung nicht bemerkt werden könnte.

Eine Störung der Korrelationsfunktion durch die Brillouin-Streuung macht sich nur bei kleinen Zeiten, d.h. in den ersten Korrelator-Kanälen, bemerkbar. Diese werden daher für die mathematische Anpassung der gemessenen Funktion nicht mitbenutzt.

Störeffekte durch räumliche Schwankungen des Laserstrahls relativ zu den Meßzellenfenstern, die im Zusammenhang mit Oberflächenrauigkeiten und Fehlstellen der Fenster zu Fluktuationen der Referenzlicht-Intensität und damit zu Langzeitkorrelationen führen können, lassen sich durch eine Politur der Meßzellenfenster auf ein Zehntel der Laserlicht-Wellenlänge so weit unterdrücken, daß sie im Rahmen der statistischen Meßgenauigkeit keinen Fehler verursachen.

Reine Intensitätsfluktuationen des Laserlichtes stellen keinen Störfaktor dar, wie Experimente mit unkorreliertem Laserlicht gezeigt haben.

Ebenso lassen sich mit dem hier benutzten Versuchsaufbau Verunreinigungen in der Probe sowie eine beugungsbedingte Unschärfe des Streu- bzw. Einstrahlwinkels, die zu einer Dispersion des Streuvektors führt, als Störquellen ausschließen.

Als Untersuchungssubstanzen wurden Toluol und Methanol gewählt. Toluol wird häufig als Eichsubstanz für herkömmliche Verfahren verwendet und eignet sich daher besonders gut zum Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Meßergebnisse mit Literaturangaben. Methanol ist wegen seines geringen Brechungsindices, seines relativ kleinen Landau-Placzek-Verhältnisses, der schwachen Dämpfung der lokalen statistischen Druckfluktuationen (+ schmale Brillouin- Linien) sowie wegen des relativ geringen Rayleigh-Streuquerschnittes eine Substanz, für die genaue Meßwerte für die Temperaturleitfähigkeit mit der Photonenkorrelationsspektroskopie besonders schwer zu erzielen sein sollten.

Messungen an beiden Flüssigkeiten zeigen, daß mit der Photonenkorrelationsspektroskopie bei einer Meßzeit von ca. 0,5 h und einer gesamten Versuchsdauer von 1-1,5 h Ergebnisse für die Temperaturleitfähigkeit erzielt werden, die mit einer Ungenauigkeit versehen sind, die im Mittel 1% beträgt. In Einzelfällen sind jedoch auch Ungenauigkeiten von bis zu 2% möglich.

Die Meßwerte sind in einem Temperaturbereich von 20 bis 150°C und in einem Druckbereich von 0,1 bis 11 MPa aufgenommen worden. Während die Temperaturleitfähigkeit von Toluol im Rahmen der Meßgenauigkeit eine lineare Temperaturabhängigkeit zeigt, lassen sich die Werte von Methanol nur über ein quadratisches Gesetz in Abhängigkeit von der Temperatur beschreiben. Eine Druckabhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit ist für beide Flüssigkeiten nicht festzustellen.

Abschließend läßt sich feststellen, daß die Photonenkorrelationsspektroskopie ein Meßverfahren darstellt, mit dem

die Temperaturleitfähigkeit optisch transparenter, reiner Flüssigkeiten in einem weiten Temperatur- und Druckbereich - auch weit ab vom kritischen Punkt der Untersuchungssubstanz - mit hoher Genauigkeit bestimmt werden kann. Inwieweit und mit welcher Genauigkeit auch die Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeitsgemischen, deren Messung wegen der Überlagerung der mit den lokalen, statistischen Temperatur- und Konzentrationsfluktuationen zusammenhängenden Korrelationsfunktionen größere Schwierigkeiten bereitet, müssen weitergehende Untersuchungen zeigen.

11. Literaturverzeichnis

- [1] MENASHE, J.
WAKEHAM, W. A. Absolute Measurements of the Thermal Conductivity of Liquids at Pressures up to 500 MPa;
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1981) 340
- [2] BRAUN, R. Experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten mit einem konvektionsfreien Verfahren unter Berücksichtigung der thermischen Strahlung;
Dissertation an der Universität-Gesamthochschule Siegen (1980)
- [3] MENASHE, J.
WAKEHAM, W. A. Effect of Absorption of Radiation on Thermal Conductivity Measurements by the Transient Hot-Wire Technique;
Int. J. Heat Mass Transfer 25 (1982) 661
- [4] KESTIN, J.
WAKEHAM, W. A. A Contribution to the Theory of the Transient Hot-Wire Technique for Thermal Conductivity Measurements;
Physica 92 A (1978) 102
- [5] ASFOW, A. A.
DULLIEN, F. A. L. Viscosities and Densities of Four Binary Liquid Systems at 25.00 °C;
J. Chem. Eng. Data 26 (1981) 312

- [6] FORTIER, J.-L.
BENSON, G. C.
Heat Capacities of Some Organic Liquids
Determined with the Picker Flow Calorimeter;
J. Chem. Thermodynamics 8 (1976) 289
- [7] WIEDERUH, E.
Experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme bei konstantem Druck (c_p)
von Kohlendioxid für Drücke bis zu
900 bar;
Dissertation an der Universität Karlsruhe (1979)
- [8] DREHER, J.
Messung der isobaren spezifischen Wärmekapazität von Isopropanol bis zu
Drücken von 300 bar und Temperaturen
von 300 °C;
Dissertation an der Technischen Universität Berlin (1973)
- [9] CAZUBAT, A. M.
LANGEVIN, D.
Diffusion of Interacting Particles:
Light Scattering Studies of Microemulsions;
J. Chem. Phys. 74 (1981) 3148
- [10] BRIGGS, J.
NICOLI, D. F.
Photon Correlation Spectroscopy of
Polydisperse Systems;
J. Chem. Phys. 72 (1980) 6024

- [16] ACKERSON, B. J. Rayleigh Scattering from Methane;
STRATY, G. C. J. Chem. Phys. 69 (1978) 1207
- [17] REILE, E. Messung der Temperaturleitfähigkeit
reiner Fluide und binärer Gemische
mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung
in der weiteren Umgebung des kritischen
Punktes;
Dissertation an der Technischen Universität
München (1981)
- [18] CORTI, M. Measurement of the Thermal Diffusivity
of Pure Fluids by Rayleigh Scattering
of Laser Light;
J. Phys. C 8 (1975) 953
- [19] BOHIDAR, H. Experimental Studies of Entropy and
CHOPRA, S. Concentration Fluctuation by Photon
Correlation Spectroscopy;
Opt. Comm. 36 (1981) 46
- [20] LAESECKE, A. Was unterscheidet die Transporteigen-
STEPHAN, K. schaften von anderen thermodynamischen
Zustandsgrößen?;
Thermodynamik-Kolloquium Würzburg (1980).
Kurzfassungen, VDI-Gesellschaft Energie-
technik (Herausg.), Düsseldorf 1983, 14

- [21] WATSON, J. T. R. An Improved Representative Equation
BASU, R. S. for the Dynamic Viscosity of Water
SENGERS, J. V. Substance;
J. Phys. Chem. Ref. Data 9 (1980) 1255
- [22] WAGNER, W. Persönliche Mitteilung (1984)
- [23] SCARFE, K. D. The Transport Coefficients for a Fluid
McLAUGHLIN, I. L. of Square Well Rough Spheres: Compa-
COLLINGS, A. F. rison with Methane;
J. Chem. Phys. 65 (1976) 2991
- [24] COLLINGS, A. F. The Transport Coefficients for Poly-
McLAUGHLIN, I. L. atomic Liquids;
J. Chem. Phys. 73 (1980) 3390
- [25] WEBER, H. F. Untersuchungen über die Wärmeleitung
in Flüssigkeiten;
Ann. Physik 246 (1880) 103
- [26] BRIDGMANN, P. W. zitiert in [30]
Proc. Am. Acad. Arts Sci. 57 (1922)
- [27] BRIDGMANN, P. W. zitiert in [30]
Proc. Am. Acad. Arts Sci. 59 (1923)
- [28] BRIDGMANN, P. W. Thermal Conductivity and Compressi-
bility of Several Rocks under High
Pressures;
Am. J. Sci. 7 (1924)

- |29| ROBBINS, L. A. zitiert in |30|
KINGREA, C. L. Hydrocarbon Processing and Petroleum
Refiner 41 (1962)
- |30| BARONCINI, C. An Improved Correlation for the Cal-
DI FILIPPO, P. culation of Liquid Thermal Conducti-
LATINI, G. vity;
PACETTI, M. Int. J. Thermophysics 1 (1980) 159
- |31| JAMIESON, D. T. Liquid Thermal Conductivity, a Data
IRVING, J. B. Survey to 1973;
TUDHOPE, J. S. Edingburgh: HMSO (1975)
- |32| VISWANATH, D. S. On Thermal Conductivity of Liquids;
AICHE Journal 13 (1967) 850
- |33| CHHABRA, R. P. Predicting Transport Coefficients of
SRIDHAR, T. Liquids - A Unified Approach;
UHLHERR, P. H. T. AIChE Journal 26 (1980) 522
POTTER, O. E.
- |34| JAMIESON, D. T. Thermal Conductivity of Liquids;
J. Chem. Eng. Data 24 (1979) 224
- |35| JAMIESON, D. T. Thermal Conductivity of Associated
CARTWRIGHT, G. Liquids;
J. Chem. Eng. Data 25 (1980) 199

- [36] TEJA, A. S. A Generalized Corresponding States
RICE, P. Method for the Prediction of the Thermal Conductivity of Liquids and Liquid Mixtures;
Chem. Eng. Sci. 36 (1980) 417
- [37] MURAD, S. Prediction of Thermal Conductivity
GUBBINS, K. E. for Dense Fluids and Fluid Mixtures;
AIChE Journal 27 (1981) 864
- [38] CHRISTENSEN, P. L. A Corresponding States Model for the
FREDENSLUND, A. A. Thermal Conductivity of Gases and
Liquids;
Chem. Eng. Sci. 35 (1980) 871
- [39] ZIEBLAND, H. Experimental Determinations of the
Thermal Conductivity of Fluids in:
Thermal Conductivity, Bd. 2 (Herausg.
R. P. Tye);
Academic Press, London - New York (1969)
- [40] OGIWARA, K. Thermal Conductivity of Liquid Hydro-
ARAI, Y. carbons and their Binary Mixtures;
SAITO, S. Ind. Eng. Chem. Fundam. 19 (1980) 295
- [41] POLTZ, H. The Thermal Conductivity of Some Or-
JUGEL, R. ganic Liquids between 30 and 190 °C;
Int. J. Heat Mass Transfer 25 (1982) 1093

- [42] CASTRO, C. A. N. Thermal Conductivity of Organic Li-
CALADO, J. quids by a Transient Hot-Wire Technique;
WAKEHAM, W. A. High Temperatures - High Pressures 11
(1979) 551
- [43] GUSTAFSSON, S. E. Transient Hot-Strip Method for Simul-
KARAWACKI, E. taneously Measuring Thermal Conducti-
KHAN, M. N. vity and Thermal Diffusivity of Solids
and Fluids;
J. Phys. D: Appl. Phys. 12 (1979) 1411
- [44] TAYLOR, R. E. Heat-Pulse Thermal Diffusivity Measure-
ments;
High Temperatures - High Pressures 11
(1979) 43
- [45] BACH, J. Instationäre Messung der Wärmeleit-
GRIGULL, U. fähigkeit mit optischer Registrierung;
Wärme- und Stoffübertragung 3 (1970) 44
- [46] DIETZ, F. J. The Thermal Conductivity of Water to
DE GROOT, J. J. 250 °C and 350 MPa;
FRANCK, E. U. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1981) 1005
- [47] RAAL, J. D. Measurements of Alcohol Thermal Con-
RIJSDIJK, R. L. ductivities Using a Relative Strain-
Compensated Hot-Wire Method;
J. Chem. Eng. Data 26 (1981) 351

- [55] VARCHENKO, A. A. Measurement of Thermal Properties of Liquids by the Method of Radial Temperature Waves in: Thermal Conductivity 15 (Proc. 15 th Int. Conf. on Thermal Conductivity, Ottawa 1977); Plenum Press, New York - London (1978) 255
- [56] JULIA, Y. H. Device for Automatic Thermal Conductivity Measurements;
RENAUD, J. F. Rev. Sci. Instrum. 48 (1977) 1654
FERRAND, D. J.
MALBRUNOT, P. F.
- [57] GOLDNER, F. J. Use of the Microtransient Thermal Diffusivity Measuring Technique on Liquids: Implications on Fluids of the "Weak Infrared Absorbing" Class; Int. J. Heat Mass Transfer 21 (1978) 69
- [58] TRUMP, W. M. Rapid Measurement of Liquid Thermal Conductivity by the Transient Hot-Wire Method;
LUEBKE, H. W. Rev. Sci. Instrum. 48 (1977) 47
FOWLER, L.
EMERY, E. M.
- [59] WEAST, R. C. CRC Handbook of Chemistry and Physics;
ASTLE, M. J. Boca Raton: CRC-Press (1981)
- [60] VDI-GESELLSCHAFT VDI-Wärmeatlas;
VERFAHRENSTECHNIK UND VDI-Verlag, Düsseldorf (1977)
CHEMIEINGENIEURWESEN

- [61] LANDOLT-BÖRNSTEIN Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik;
Springer, Berlin - Heidelberg - New York (1968/69)
- [62] GRIGULL, U. Wärmeleitung;
SANDNER, H. Springer, Berlin - Heidelberg - New York (1979)
- [63] WAKEHAM, W. A. The Application of the Transient Hot-Wire Method to the Measurement of the Thermal Conductivity of Aqueous Salt Solutions;
Vortragsmanuskript, 10th ICPS, Moskau (1984)
- [64] CASTRO, C. A. N. zitiert in [54]
CALADO, J. C. G. Proc. Symp. Thermophys. Prop. (1977) 730
WAKEHAM, W. A.
- [65] NAGASAKA, Y. Absolute Measurements of the Thermal
OKADA, H. Conductivity of Aqueous NaCl Solutions
SUZUKI, J. at Pressures up to 40 MPa;
NAGASHIMA, A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87 (1983) 859
- [66] ALLOUSH, A. A Transient Hot-Wire Instrument for
GOSNEY, W. B. Thermal Conductivity Measurements in
WAKEHAM, W. A. Electrically Conducting Liquids at
Elevated Temperatures;
Int. J. Thermophysics 3 (1982) 225

- [67] SWINNEY, H. L. Critical Phenomena in Fluids in:
Photon Correlation and Light Beating
Spectroscopy (Herausg. H. Z. Cummins,
E. R. Pike);
Plenum Press, New York - London
(1974) 331
- [68] RODER, H. M. Thermal Conductivity of Liquid Pro-
CASTRO, C. A. N. pane;
J. Chem. Eng. Data 27 (1982) 12
- [69] BERNE, B. J. Dynamic Light Scattering;
PECORA, R. John Wiley & Sons, Inc., New York
(1976) 53-90, 143-144, 223-261
- [70] CHU, B. Laser Light Scattering;
Academic Press, New York (1974)
16-63, 202-270, 291-300
- [71] REILE, E. Messung der Temperaturleitfähigkeit
JANY, P. reiner Fluide und binärer Gemische mit
STRAUB, J. Hilfe der dynamischen Lichtstreuung;
Wärme- und Stoffübertragung 18 (1984) 99
- [72] LASTOVKA, J. B. Spectrum of Light Scattered Quasi-
BENEDEK, G. B. elastically from a Normal Liquid;
Phys. Rev. Lett. 17 (1966) 1039
- [73] OLIVER, C. J. Laser Scattering Measurement of the
PIKE, E. R. Thermal Diffusivity of Organic Liquids
Using a Fabry-Perot Etalon;
Phys. Lett. 31 A (1970) 90

- [74] HENDRIX, M. Photonenkorrelationsspektroskopie:
LEIPERTZ, A. Hochauflösende optische Spektroskopie;
Physik in unserer Zeit 15 (1984) 68
- [75] SCHULZ-DUBOIS, E. O. High Resolution Intensity Interfero-
metry by Photon Correlation in:
Photon Correlation Techniques in Fluid
Dynamics (Herausg. E. O. Schulz-Dubois);
Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg -
New York (1983) 6
- [76] GREYTAK, T. zitiert in [73]
unveröffentlicht
- [77] BERNE, B. J. wie [69], 11-16
PECORA, R.
- [78] CHU, B. wie [70], 5
- [79] CHU, B. wie [70], 16-63
- [80] JACKSON, J. D. Classical Electrodynamics;
John Wiley & Sons, Inc., New York -
London - Sidney (1962) 268-273
- [81] PIKE, E. R. The Theory of Light Scattering in:
Photon Correlation and Light Beating
Spectroscopy (Herausg. H. Z. Cummins,
E. R. Pike);
Plenum Press, New York - London
(1974) 9

- [82] BERNE, B. J. wie [69], 18
PECORA, R.
- [83] ONSAGER, L. Reciprocal Relations in Irreversible
Processes;
Phys. Rev. 37 (1931) 405 und Phys.
Rev. 38 (1931) 2265
- [84] WIENER, N. Generalized Harmonic Analysis;
Acta Math. 55 (1930) 117
- [85] KHINTCHINE, A. Korrelationstheorie der stationären
stochastischen Prozesse;
Math. Ann. 109 (1934) 604
- [86] SIEGERT, A. J. F. MIT Radiation Laboratory Report
No. 465 (1943)
- [87] CHU, B. wie [70], 101-104
- [88] CUMMINS, H. Z. Light Beating Spectroscopy in: Photon
Correlation and Light Beating Spec-
troscopy (Herausg. H. Z. Cummins, E. R. .
Pike);
Plenum Press, New York - London
(1974) 225
- [89] MANDEL, L. Fluctuations of Photon Beams: The Dis-
tribution of the Photo-Electrons;
Proc. Phys. Soc. 74 (1959) 233

- | | | |
|------|--|--|
| [90] | LEXEL | Manual, Ar-Ionen Laser 95-4 |
| [91] | BERNE, B. J.
PECORA, R. | wie [69], 44-48 |
| [92] | SIMONSOHN, G. | Brillouin Scattering in Photon Correlation of Liquids;
Optica Acta 30 (1983) 875 |
| [93] | FOORD, R.
JONES, R.
OLIVER, C. J.
PIKE, E. R. | The Use of Photomultiplier Tubes for Photon Counting;
Appl. Opt. 8 (1969) |
| [94] | YOUNG, A. T. | Photoelectric Error Analysis. IX: Optimum Use of Photomultipliers;
Appl. Opt. 8 (1969) |
| [95] | OLIVER, C. J. | Correlation Techniques in: Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy (Herausg. H. Z. Cummins, E. R. Pike);
Plenum Press, New York - London (1974) 151 |
| [96] | WILBS, H. | Auslegung und Konstruktion verschiedener, geeigneter Meßzellen zur Messung der Temperaturleitfähigkeit optisch transparenter Flüssigkeiten und zusätzlich des Diffusionskoeffizienten binärer Gemische;
Konstruktiver Entwurf, Ruhr-Universität Bochum (1982) |

- [97] SIMONSOHN, G. Persönliche Mitteilung (1983)
- [98] CUMMINS, H. Z. Rayleigh and Brillouin Scattering in
GAMMON, R. W. Liquids: The Landau-Placzek Ratio;
J. Chem. Phys. 44 (1966) 2785
- [99] AMERICAN INSTITUTE Handbook;
OF PHYSICS McGraw Hill (1972)
- [100] DEGIORGIO, V. Intensity Correlation Spectroscopy;
LASTOVKA, L. B. Phys. Rev. A 4 (1971) 2033
- [101] JAKEMAN, E. The Effect of Heterodyn Detection
on the Statistical Accuracy of
Optical Linewidth Measurements;
J. Phys. A 5 (1972) L49
- [102] MALVERN INSTRUMENTS Manual, Korrelator K7023
- [103] MORTON, G. A. Afterpulses in Photomultipliers;
SMITH, H. M. Trans. IEEE NS 14 (1967) 443
WASSERMAN, R.
- [104] COATES, P. B. The Origins of Afterpulses in Pho-
tomultipliers;
J. Phys. D 6 (1973) 1159

- [105] SIMONSOHN, G.
HENDRIX, M.
LEIPERTZ, A.
WU, G. The Superposition of Rayleigh and Brillouin Radiation in Photon Correlation Spectroscopy of Liquids; zur Veröffentlichung vorbereitet
- [106] LANDAU, L. D.
PLACZEK, G. Struktur der unverschobenen Streulinie;
Physik Z. Sowjetunion 5 (1934) 172
- [107] JAKEMAN, E.
OLIVER, C. J.
PIKE, E. R. Clipped Correlation of Integrated Intensity Fluctuations of Gaussian Light;
J. Phys. A 4 (1971) 827
- [108] JAKEMAN, E. Photon Correlation in: Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy (Herausg. H. Z. Cummins, E. R. Pike);
Plenum Press, New York - London (1974) 75
- [109] SIMONSOHN, G. .Photon Correlation Spectroscopy of Brillouin Radiation Using a Frequency Adapted Background;
Optica Acta 30 (1983) 1675
- [110] CHU, B. wie [70], 1-8
- [111] FLEURY, P. A.
BOON, J. P. Laser Light Scattering in Fluid Systems;
Adv. Chem. Phys. 24 (1974) 1

- [112] BERNE, B. J. wie [69], 53-90
PECORA, R.
- [113] FIJNAUT, H. M. Laser Intensity Fluctuations in the
VAN RIJSWIJK, F. C. Heterodyne Detection of Scattered
 Light in: Photon Correlation Spec-
 troscopy and Velocimetry (Herausg.
 H. Z. Cummins, E. R. Pike);
 Plenum Press, New York - London
 (1976) 465
- [114] DRISCOLL, W. G. Handbook of Optics;
VAUGHAN, W. McGraw Hill, Inc. (1978) Kap.2
- [115] JAKEMAN, E. Statistical Accuracy in the Digital
PIKE, E. R. Autocorrelation of Photon Counting
SWAIN, S. Fluctuations;
 J. Phys. A 4 (1971) 517
- [116] BERNE, B. J. wie [69], 246
PECORA, R.
- [117] THEILERT, M. Computersimulation systematischer Feh-
 ler der Temperaturleitfähigkeitsbestim-
 mung mittels optischer Korrelations-
 spektroskopie;
 Studienarbeit, Ruhr-Universität Bochum
 (1982)

12. Anhang: Programm zur Anpassung der gemessenen Korrelationsfunktion

Das Programm ist in "Basic" für den cbm-Computer 3032 geschrieben und auf eine Form gebracht, die es ermöglicht, alle vorhandenen Funktionen von einem zentralen Steuerteil aus anzusprechen (Menü-technik). Neben dem eigentlichen Anpassungsteil (s. auch Kap.6.2.) besteht das Programm zusätzlich aus einer in "Maschinensprache" geschriebenen Routine zum Datentransfer Korrelator-Computer sowie aus Unterprogrammen zum Plotten der Meßpunkte (Inhalte der Korrelator-Kanäle) und der "gefitteten" Werte und zum Datentransfer Computer-Datenträger (Kasette). Eine ausführliche Beschreibung des Programms findet sich in [117]. Im folgenden ist das Programm aufgelistet.

```
90 rem auswerte,neu,vom 16.12.82
100 rem****auswerte-programm****
110 rem
120 dimk(100):dimaa(100)
130 c=0
140 goto230
190 fori=1ton
200 v=0
210 print"kanal";i
220 input"0000000000000000";k(i)
222 next
225 gosub2100
229 rem-----
230 print"Sr          steuerteil (goto 230)          "
235 print"r    R":print"r t R tastatureingabe der daten"
236 print"r l R daten von kasette lesen"
237 print"r c R korrelator"
250 print"r    R"
251 print"r b R bilschirmausgabe der daten"
252 print"r k R korrektur"
253 print"r d R daten ausdrucken"
257 print"r s R daten auf kasette schreiben"
258 print"r e R ergebnisse ausdrucken"
259 print"r    R"
260 print"r a R automatisches anpassen"
261 print"r h R anpassen von hand"
270 print"r R":print"r o R koordinatenkreuz plotten"
271 print"r p R plotten der einzelpunkte"
272 print"r ^ R plotten nach der anpassung"
273 print"r < R text plotten"
```

```
274 print"r      R"
275 print"r      "
276 for i:=1to21:poke32807+i*40,160:next
277 gets$:ifs$=""then279
280 ifs$="b"then1560
281 ifs$="d"then1710
282 ifs$="s"then8000
283 ifs$="k"then1600
284 ifs$="h"then420
285 ifs$="a"then7000
286 ifs$="o"then8370
287 ifs$="p"then8700:rem einzelp.
288 ifs$="^"then8980
289 ifs$="<"then1745:rem text
292 ifs$="c"then2340
293 ifs$="l"then970
294 ifs$="t"then gosub 2890
295 ifs$="t"then goto 190
296 ifs$="e"then5010
340 goto279
345 end:rem-----ende steuerteil-----
350 print"daten plotten ?  ? j"/"n"
360 gets$:ifs$<>"j"ands$<>"n"goto360
370 ifs$="n"goto420
380 print"lirnR oder longR?"
390 gets$:ifs$<>"n"ands$<>"g"then390
400 ifs$="g"then goto2970
410 goto1160
420 print"ko=";ko;"ku=";ku
430 input"anpassung von nk=";nk
440 input"anpassung bis ng=";ng
450 print:print
460 print"plateau c ";c
470 input"plateau c";c
480 x=nk;o0=0;o1=0;o2=0;o3=0;o4=0
490 o5=0;m0=0;m1=0;m2=0
500 for i=nk to ng
505 pq=exp(-c)
506 if pq=0 goto460
510 a=log(pq)
520 p=(pq)^(1/2)
530 o0=p*x*a+o0;o1=p*x+o1;o2=p*a+o2
540 o3=p+o3;o4=p*a^2+o4;o5=p*x^2+o5
550 x=x+1:next
560 m0=o0-(o1*o2)/o3
570 m1=(o5-o1^2/o3);m2=o4-o2^2/o3
580 m=m0/m1;b=exp(-(o2-m*o1)/o3)
590 r=-m0/(m1*m2)^.5
600 dt=v(5)
610 print
620 print"exponent b =" ;m
630 print"ooooooooooooo("m")":mm=m:print
640 print"rayleigh breite =" ;m/v(5)
650 print"ooooooooooooo("m9")":m9=m/v(5):print
641 tc=v(5)/m
650 print"kohaerenzzeit tc =" ;tc
660 print"ooooooooooooo("m8")":m8=v(5)/m:print
670 print"anfangswert a =" ;b
680 print"ooooooooooooo("m7")":m7=b:print
```

```
690 print"korrelationskoeffizient =" ;r
700 print"oooooooooooooooooooooooooooo("ro")":ro=r:print
710 print"min abweichungsquadrat mit rnR oder nrR be-rechnen?"
720 getz$:ifs$<>"n"andz$<"g"then720
730 ifv=1thenn=88
740 ifz$="n"thenvz=n
750 ifz$="g"thenvz=ng
760 zz=0:fori=nktovz
770 zz=zz+(k(i)-(b*exp(m*1)+c)) ^2:next
780 print"min abweichungsquadrat d=";zz
790 print"oooooooooooooooooooooooooooo("z9")":z9=zz:print
792 print:print"druecke eine taste"
793 gets$:ifs$=""then793
794 mi=ku
795 ma=ko
796 goto230
800 print"min abweichungsquadrat mit anderer gren-ze? 'j'/'n'"
810 gets$:ifs$<>"j"ands$<"n"then810
820 ifs$="j"then710
830 print"plotten ' ' 'j'/'n'"
840 gets$:ifs$<>"j"ands$<"n"goto840
850 ifs$="n"goto896
860 print"lirnR oder lorgR?"
870 gets$:ifs$<>"n"ands$<"g"then870
880 ifs$="g"thengoto3290
890 goto1330
896 print "werte ausdrucken? 'j'/'n'"
897 gets$:ifs$<>"j"ands$<"n" then 897
898 ifs$="j" goto 5000
900 print"weiter? 'j'/'n'"
910 gets$:ifs$<>"j"ands$<"n"goto910
920 ifs$="n"goto1750
930 print"neue anpassung? 'j'/'n'"
940 gets$:ifs$<>"j"ands$<"n"goto940
950 ifs$="n"goto460
960 ifs$="j"goto430
970 print:print"r          datensatz von kassette einlesen          ":print
971 print"bei nr.=99wird der naechste satz gelesen":print
978 input"datensatz nr:":nn
980 print:open3
990 input#3,nr
1000 input#3,v
1010 print:print"datensatz";nr;"gefunden"
1015 ifnn=99then1030
1020 ifnn>nrthen:print"suche weiter":close3:goto980
1030 fori=1to5:input#3,v(i):next
1040 n=v(4)
1050 fori=1ton:input#3,k(i):next
1060 close3
1070 gosub2100
1080 goto230
1160 gosub3250
1170 open10,6,21
1180 print#10,10,10
1190 close10
1200 open5,6,21
1210 open6,6,20
1220 fori=1ton
1230 yp=(k(i)-uku)*c1
```

```
1240 yp=yp+10:x=i+10
1250 print#5,x,yp
1260 print#6,x,yp
1270 for kk=1 to 100:next kk
1280 next i
1290 close 5
1300 close 6
1310 print"uku=";uku,"kko=";kko
1320 goto 420
1330 gosub 3250
1340 open 10,6,21
1350 print#10,10,10
1360 close 10
1370 open 5,6,20
1380 for i=0 to nstep.25
1390 y=b*exp(m*i)+c
1400 yp=(y-uku)*c1:yp=yp+10:x=i+10
1410 if i=0 then gosub 2300
1420 print#5,x,yp
1430 next
1440 close 5
1450 g=0:d=0:d1=0:e=0:f=0
1460 for i=nk to ng
1470 a=log(k(i)-c)
1480 p=(k(i)-c)^2
1490 g=m*i+log(b)
1500 d=(a-g)^2:d1=p*d
1510 e=d1+e
1520 next
1530 print"b=";m
1540 h=(ng-nk-2)*m1:print"Zb=";(e/h)^(5/v(5))
1550 return
1560 for i=1 to n
1570 print"k(";i;")=";k(i)
1580 if i=20 or i=40 or i=60 or i=80 then gosub 1670
1582 next:print
1583 for i=0 to 3:print"mo(";i;")=";mo(i):next:sys 826
1585 gets$:ifs$="" then 1585
1590 goto 230
1600 print:print"r      korrektur der kanalinhalt"      ":print
1630 input"kanal";i
1640 input"neuer kanalinhalt";k(i)
1660 goto 230
1670 print"druecke eine beliebige taste"
1672 gets$:ifs$="" then 1672
1680 rem gets$:ifs$<>"w" goto 1680
1690 print"S"
1700 return
1710 open 1,4,4
1715 for i=0 to 3:print#1,"mo(";i;")=";mo(i):next
1720 for i=1 to n:print#1,"k(";i;")=";k(i):next
1730 close 1
1740 goto 230
1745 rem-----text plotten-----
1750 open 5,6,21
1760 open 6,6,12
1761 zs$="(n)":if z$="g" then zs$="(ng)"
1762 print#5,60,97
1763 print#6,zs$;" anpassung"
```

```
1770 print#5,60,95
1780 print#6," d.s.nr=";nn
1790 print#5,60,92
1800 print#6," nk=";nk
1810 print#5,60,89
1820 print#6," ng=";ng
1830 print#5,60,86
1840 print#6," kt=";v(5)
1850 print#5,60,83
1860 print#6," c=";c
1870 print#5,60,80
1880 print#6," b=";m
1881 gosub1450
1890 v=(e/h)^(.5/v(5))
1900 print#5,60,77
1910 print#6,"delta b=";v
1920 vv=m/v(5)
1930 print#5,60,74
1940 print#6," rb=";vv
1950 cc=v(5)/m
1960 print#5,60,71
1970 print#6," tc=";cc
1980 print#5,60,68
1990 print#6," a=";b
2000 print#5,60,65
2010 print#6," r=";r
2020 print#5,60,62
2030 print#6," q.min=";zz
2040 close5:close6:goto230:rem-----
2080 ifs$="j"goto380
2090 end
2100 ifv=1thenn=88
2110 ku=1e10:ko=0
2120 fori=1ton
2130 ifk(i)<kuthenku=k(i)
2140 ifk(i)>kothenko=k(i)
2150 next
2160 n=v(4)
2170 kko=ko+(ko-ku)/10:uku=ku-(ko-ku)/10
2180 cl=90/(kko-uku)
2190 return
2340 clr:rem-----korrelator-----
2350 gosub2890
2360 im=45053
2370 dimk(100):dimcd(100):dimaa(100)
2380 c=o
2390 poke2,127
2400 poke1,0:ac=usr(0)
2410 ac$=""
2420 t5$="rrp"+ac$:p5$="cccccccc"+ac$
2430 t4$="ssb"+ac$:p4$="cccccccc"+ac$
2440 t3$="ssb"+ac$:p3$="cccccccc"+ac$
2450 t2$="ssb"+ac$:p2$="cccccccc"+ac$
2460 t1$="ssb"+ac$:p1$="cccccccc"+ac$
2470 t0$="ssb"+ac$:p0$="aa"+ac$
2480 poke1,3:ac=usr(0)
2490 poke1,9:ac=usr(0)
2500 poke1,12:ac=usr(0)
2510 print"Swenn korrelator gestoppt werden"
```

```
2520 print"soll,bitte "b" druecken"
2530 poke1,6:ac=usr(0)
2540 if(peek(im)and 1)=0then2630
2550 getac$:ifac$<>"b"then2540
2560 poke1,9:ac=usr(0)
2570 goto2540
2580 print"punch mode einstellen und"
2590 print"leertaste druecken"
2600 getac$:ifac$<>" "then2600
2610 pokeim,160
2620 fori1=0to50:next:pokeim,176
2630 ef=0
2640 poke1,15
2650 ifusr(0)=0then2580
2660 poke1,21
2670 ac=usr(0)
2680 fa%=val(p0$)
2690 if left$(p0$,1)="x" then2830
2700 dn%=val(p0$)
2710 cd(dn%)=val(p1$)
2720 if left$(t1$,1)=chr$(13) then2800
2730 dn%=dn%+1:cd(dn%)=val(p2$)
2740 if left$(t2$,1)=chr$(13) then2800
2750 dn%=dn%+1:cd(dn%)=val(p3$)
2760 if left$(t3$,1)=chr$(13) then2800
2770 dn%=dn%+1:cd(dn%)=val(p4$)
2780 if left$(t4$,1)=chr$(13) then2800
2790 dn%=dn%+1:cd(dn%)=val(p5$)
2800 poke1,24
2810 ac=usr(0)
2820 goto2690
2830 la%=dn%
2840 poke1,27
2850 ac=usr(0)
2855 for i=0to3:mo(i)=cd(i):next
2860 fori=4to99:k(i-3)=cd(i):next
2870 v=1
2880 goto230
2890 input"datum(ttmm.jjjj)";v(1)
2900 input"datensatznummer";nr
2910 input"blende vorn";v(2)
2920 input"blende hinten";v(3)
2930 input"sample time";v(5)
2940 input"kanalzahl<97";v(4)
2950 n=v(4)
2960 return
2970 ifc=0thengoto3420
2980 gosub3250
2990 ifv=1thenn=88
3000 ou=1e10:oo=0
3010 fori=1ton
3020 aa(i)=log(k(i)-c)
3030 ifaa(i)<outhenou=aa(i)
3040 ifaa(i)>oothenoo=aa(i)
3050 next
3060 n=v(4)
3070 voo=oo+(oo-ou)/10:vku=ou-(oo-ou)/10
3080 c2=90/(voo-vku)
3090 open10,6,21
```

```

3100 print#10,10,10
3110 close10
3120 open5,6,21
3130 open6,6,20
3140 fori=1to10
3150 yp=(aa(i)-vku)*c2
3160 yp=yp+10:x=i+10
3170 print#5,x,yp
3180 print#6,x,yp
3190 forkk=1to100:nextkk
3200 nexti
3210 close5
3220 close6
3230 print"vku=";vku,"voo=";voo
3240 goto420
3250 print"koordinaten plotten? 'j'/'n'"
3260 gets$:ifs$<>"j"ands$<>"n"goto3260
3270 ifs$="j"thengosub2200
3280 return
3290 gosub3250
3300 open10,6,21
3310 print#10,10,10
3320 close10
3330 open5,6,20
3340 fori=0tonstep.25
3350 y=b*exp(m*i)+c:y=log(b*exp(m*i))
3360 yp=(y-vku)*c2:yp=yp+10:x=i+10
3370 remä ifi=0thengosub2300 :gehe zum anfang
3380 print#5,x,yp
3390 next
3400 close5
3410 goto1450
3420 print"noch kein untergrund berechnet,daher      kein log-plot moeglich
3430 goto 380
5000 rem ausdruckprogramm
5010 open 2,4,4
5020 print#2,"kanaele nk-ng=";nk;"-";ng
5030 print#2
5040 print#2,"untergrund c=";c
5050 print#2,"exponent b=";m
5060 print#2,"rayleighbreite=";m/v(5)
5070 print#2,"kohaerenzzeit tc=";v(5)/m
5080 print#2,"anfangswert a=";b
5090 print#2,"korrelationskoeffizient=";r
5100 print#2,"min.abweichungsquadrat d=";zz
5110 print#2
5120 print#2
5130 close 2
5135 goto230
5140 rem afterpulsing-korrektur
5150 print "afterpulsing korrigieren? 'j'/'n'"
5160 gets$:ifs$<>"j"ands$<>"n"goto 5160
5170 ifs$="n" goto 900
5180 dim ka(35)
5190 if v(5)<>0.4 then 6000
5200 print"wieviele ueberlaeufe?":input ue
5210 print"mit e-funktion=j oder geraden=n korrigieren? 'j'/'n'"
5220 gets$:ifs$<>"j"ands$<>"n"goto5220
5230 ifs$="j"goto5500

```

```

5290 rem korrektur mit geradengleichung
5300 read a0,ma,na
5310 data 5.5344e-04,5.209588e-05,20
5320 for i=1tona
5330 ka(i)=a0-ma*i*v(5)
5340 k(i)=k(i)-ka(i)*(c+ue*33554431)
5350 next
5360 open8,4,4:print#8,"mit korrigierten werten ":close8
5370 gosub2100
5375 goto420
5380 rem korrektur mit e-funktion
5390 b1=236766.053:t1=-5.90375:c1=26081600
5400 u1=8:na=30:sc=33554431
5410 for i=1tona
5420 ka(i)=b1*exp(v(5)*i/t1)/(c1+sc*u1)
5430 k(i)=k(i)-ka(i)*(c+ue*sc)
5440 print"K(";i;")=";k(i)
5450 next
5460 open7,4,4:print#7,"mit korrigierten werten (e-fkt.) berechnet"
5470 close 7
5480 gosub2100
5485 goto420
5490 print"werte nur fuer 400 nsec sample-time gespeichert!"
5500 print"y=a0-ma*i*ts,korrektur mit dieser geraden? 'j'/'n'"
5510 gets$:ifs$<>"j"ands$<>"n"goto5020
5520 ifs$="n"goto 6200
5530 print" gib steigung ma ein":inputma
5540 print" gib achsenabschnitt a0 ein"
5550 input a0
5560 print"wieviele kanaele korrigieren?"
5570 input na
5580 goto 5320
5590 print"y=b1*exp(ts*i/tc)/(c1+ue*si)korrektur mit dieser e-fkt"
5600 input"anfangswert b1=";b1
5610 input"kohaerenzzeit tc=";t1
5620 input"untergrund c=";c1
5630 input"ueberlaeufer ue=";ue
5640 input"kanalanzahl na=";na
5650 goto 5530
5660 rem
5670 rem*****
5680 rem der nun folgende teil wurde von manfred theilert,schollenbroich26
5690 rem 4300 esse 13 ,als teil einer studienarbeit eingefuegt
5699 rem
5700 rem-----automatisches anpassen-----
5701 rem
5710 print:print"r automatisches anpassen ":print
5720 print"der untergrund wird durch iteration so"
5730 print"bestimmt,dass das abweichungsquadrat"
5740 print"minimal wird.bei der n-anpassung wird "
5750 print"das abweichungsquadrat ueber alle,bei der"
5760 print"ng-anp. nur ueber die gefitteten kanaele"
5770 print"berechnet":print:print
5780 f4%=0:f1%=0:mi=10e20:ma=0:zz=9e19
5790 fori =1to88
5800 ifk(i)<miandk(i)>>thenmi=k(i ):mi%=i
5810 ifk(i)>mathenma=k(i ):ma%=i
5820 next
5830 print"kleinster kanalinhalt=";mi

```

```

7132 print"nummer dieses kanales";mi%:print
7140 print"groesster kanalinhalt=";ma
7142 print"nummer dieses kanales";ma%:print:print
7150 dt=v(5):print"sample-time=";dt:print
7155 ifpp%=1thenreturn
7160 dd=-(ma-mi)/10:rem anfangstastweite
7165 c=mi+dd:rem 1.angenommene basis=c
7170 print"anfangstastweite=";int(abs(dd)):print
7175 if peek(826)<>162thenpoke826,96
7180 print"rnR oder nrgR - anpassung?"
7190 getz$:ifz$=""then7190
7200 print:input"anpassung von nk=";nk
7210 input"anpassung bis ng=";ng
7211 mi1=10e20
7212 fori=nktong
7213 ifk(i)<mi1andk(i)>0thenmi1=k(i)
7214 next
7215 rem-----
7220 x=nk:o0=0:o1=0:o2=0:o3=0:o4=0:o5=0:m0=0:m1=0:m2=0
7230 fori=nktong
7240 pq=k(i)-c:ifpq<0thenpq=2:print"c ist zu gross"
7250 a=log(pq):p=pq^2
7260 o0=p*x*a+o0:o1=p*x+o1:o2=p*a+o2
7270 o3=o3+p:o4=o4+p*a*a:o5=o5+p*x*x
7280 x=x+1:next
7290 m0=o0-(o1*o2)/o3
7300 m1=o5-o1^2/o3:m2=o4-o2^2/o3
7310 m=m0/m1:b=exp((o2-m*o1)/o3)
7320 r=m0/(m1*m2)^.5
7330 ifv=1thenn=88
7340 ifz$="n"thenvz=n
7350 ifz$="g"thenvz=ng
7355 zz=0:fori=nktovz
7356 zz=zz+(k(i)-(b*exp(m*i)+c))^2:next
7360 k2=zz:fl%=fl%+1
7370 d$="r+R":ifdd<0thend$="r-R":rem tastrichtung
7380 print"-----"
7390 print"vorgegebene basis=";c
7395 print"tastweite ";d$:int(abs(dd))
7400 print"abweichungsquadrat=r";zz
7405 tc=v(5)/m
7410 print"kohaerenzzeit tc=";tc
7420 print"korrelation=";r
7480 ifabs(tc-qc)<.001then610
7490 ifabs(dd)< 1 then610:rem abbruch der iteration
7491 mi2=mi
7492 ifng<88thenmi2=mi1
7500 ifc+dd<mi2then7520
7510 dd=dd/2:goto7500
7520 ifk2>k1thendd=-dd/2:ff%=ff%+1:sys826
7530 iffl%=7thenprint:print"rabbruch? druecke eine taste":fl%=0
7540 k1=k2:c=c+dd:ifff%<3thendd=dd*1.4
7550 gets$:ifz$=""then7220
7560 goto610
7600 rem-----ende der iteration-----
8000 rem-----auf kassette speichern-----
8020 print:print:print"rspeichern auf kassette"
8030 print:input"nr. des datensatzes";nr
8040 input"datum";v(1)

```

```

8070 open1,1,1
8070 print#1,nr
8080 print#1,v
8090 for i=1 to 5:print#1,v(i):next
8100 for k=1to88:print#1,k(i):next
8110 close1
8120 goto230
8130 rem-----von kasette lesen -----
8140 rem
8150 print:print:print"daten von kasette lesen"
8160 input"datensatz nr.":nn
8170 open1
8180 input#1,nr:print"datensatz nr.":nr;"gefunden"
8190 if nn<>nr thenprint"suche weiter":close1:goto8170
8200 input#1,v
8210 for i=1to5:input#1,v(i):next
8220 for k=1to88:input#1,k(i):next
8230 close1
8250 rem-----plotten (vorberitung) -----
8260 pp%=1:if (ma-mi)=0thengosub7100
8270 pp%=0:vz=65/(ma-mi):rem verzerrungsfaktor
8280 open21,6,21:rem move
8290 open20,6,20:rem zeichne
8300 open12,6,12:rem text plotten
8310 open25,6,25:rem winkel festlegen
8320 open17,6,17:rem groesse der buchstaben
8330 x0=15:y0=10:rem koordinatenursprung festlegen
8340 x1=x0+100:rem endpunkt der x-achse
8350 y1=y0+73:rem endpunkt der y-achse
8360 return
8370 rem-----koordinatenkreuz zeichnen-----
8380 gosub8250:print#25,0:rem waagerecht schreiben
8390 print#21,x0,y0:rem gehe zum koordinatenursprung
8400 print#20,x1,y0
8410 print#20,x1-2,y0+1:print#20,x1-2,y0-1:print#20,x1,y0
8420 print#20,x0,y0:print#20,x1,y0
8430 print#20,x0,y0:rem x-achse wurde gezeichnet
8440 print#20,x0,y1:print#20,x0,y0:print#20,x0,y1
8450 print#20,x0-1,y1-2:print#20,x0+1,y1-2:print#20,x0,y1
8460 print#20,x0,y0:rem y-achse wurde gezeichnet
8470 rem-----bezeichnungen an der x-achse-----
8480 bb=1.0:rem breite der buchstaben
8490 hh=2.1:rem hoehe der buchstaben
8500 print#17,bb,hh
8510 for i=10to90step10
8520 print#21,x0+1,y0+1
8530 print#20,x0+i,y0-1:rem markierungen anbringen
8540 print#21,x0-2+i,y0-3.4:rem untere linke ecke der zahl
8542 print#12,i:rem zahlen schreiben
8544 next
8546 print#21,85,y0-6
8548 print#12,"kanalnummer"
8550 rem-----berechnung der bezeichnungen an der y-achse-----
8551 rem die variablen ma und mi muessen ganze zahlen sein.sie duerfen keine
8552 rem exponenten haben.
8555 ma$=str$(ma):lg%=len(ma$)-1
8556 dd$=str$(ma-mi):lr%=len(dd$)-1
8557 az%=val(left$(dd$,2))
8560 qq$="0":q5$="5"

```

```

8562 for i=1to1r%-2
8563 qq#=qq#+ "0":q5#=q5#+ "0":next
8565 ks#=left$(ma$,lg%-1r%+1)
8566 mm%=val(mid$(ma$,lg%-1r%+2,1))
8570 for i=0 to az%
8572 zw#=ks#+str$(-1+mm%)
8574 z9 =val(zw#+qq%)
8576 if z9 >ma then print"fehler"
8578 if z9>mi thengosub8610
8580 if az%>3 then 8589
8582 z9 =val(zw#+q5%)
8584 if z9 >miand z9 <ma then gosub8610
8589 next
8590 rem-----bezeichnungen an der y-achse-----
8600 goto8660
8610 yp=(z9 -mi)*vz+y0+5
8620 print#21,x0-1,yp:rem move
8630 print#20,x0+1,yp:rem draw
8640 print#21,x0-13,yp-.5:rem beginn der zahlen
8650 print#12,z9 :return
8660 print#21,x0+4,y0+13
8670 print#25,90:rem senkrecht schreiben
8680 print#12,"kanalinhalt -->"
8685 print#25,0:rem wieder waagerecht schreiben
8690 goto9210
8700 rem-----plotten der einzelpunkte-----
8710 gosub8250:rem dateien eroeffnen
8720 print:print:"rdarstellungsart der einzelpunkte waehlen"
8730 print"bitte eines der folgenden symbole einge-"
8740 print"ben : r + R,r x R oder r . R":print
8750 get c$:ifc$=""then 8750
8760 fori=1to88
8770 xp=x0+i:rem x-koordinate
8780 yp=(k(i)-mi)*vz+y0+5:rem y-koordinate
8790 print#21,xp,yp:rem move
8800 print#20,xp,yp:rem zeichne
8810 ifc$="+"then gosub 8930
8820 ifc$="x"thengosub8870
8830 next
8840 print#25,0:rem wieder waagerecht schreiben
8850 goto9210
8860 rem-----einzelpunkte als x darstellen-----
8870 dp=.25:print#20,xp+dp,yp+dp:rem dp=groesse von +/-x
8880 print#20,xp-dp,yp-dp:print#20,xp,yp
8890 print#20,xp+dp,yp-dp
8900 print#20,xp-dp,yp+dp
8910 print#20,xp,yp:return
8920 rem-----einzelpunkte als + darstellen-----
8930 dp=.25:print#20,xp+dp,yp
8940 print#20,xp-dp,yp:print#20,xp,yp
8950 print#20,xp,yp+dp
8960 print#20,xp,yp-dp:print#20,xp,yp
8970 return
8980 rem-----plotten der angepassten funktion-----
8981 print"b=";b:print"tc=";tc:print"dt=";dt
8990 gosub8250
8995 iftc<0thentc=-tc
9000 print#21,x0+1,b*(exp(-1*dt/tc)+c-mi)*vz+y0+5:rem anfangspunkt der ku
9010 fori=1to88step.21
9020 print#20,i+x0,b*exp(-i*dt/tc)*vz+y0+5+(c-mi)*vz
9030 next:
9210 close21:close20:close12:close17:close25:goto230
ready.

```


L e b e n s l a u f

Persönliche Daten

Name	Michael Hendrix
geboren	01.05.1956 in Marl
Familienstand	ledig

Ausbildung

Schule	1963 - 1966	Volksschule in Marl
	1966 - 1975	Gymnasium im Loekamp in Marl
	03.06.1975	Abitur
Studium	1975 - 1980	Physik an der Ruhr-Universität Bochum
		Vertiefungsrichtung: Experimentelle Festkörperphysik
Examen	06.10.1980	Diplom-Physiker

Berufliche Tätigkeit

Wissenschaftliche Hilfskraft	1980	Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum (Prof. Flörke)
Wissenschaftlicher Angestellter	seit Jan. 1981	Institut für Thermo- und Fluidodynamik der Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung (Prof. Fiebig)

